

أساسيات الكيمياء الحياتية

الأستاذ الدكتور
سامي المظفر



يتداخل علم الكيمياء الحياتية مع العديد من العلوم الأخرى مثل علم الأحياء والكيمياء والفيزياء والطب وغيرها، ويشترك مع هذه العلوم في الكثير من النواحي. لذلك يعتبر موضوع الكيمياء الحياتية من المواضيع الواسعة التي يصعب احتواء مضامينها في كتاب واحد. ولكن، ولغرض توفير المصدر العلمي والمنهجي لطلاب علم الكيمياء الحياتية، بذلنا جهداً متواضعاً لتناول الأمور المهمة والأساسية للكيمياء الحياتية، متوخين الوضوح والإيجاز فيها قدر الإمكان، فكان هذا الكتاب.

تناول الفصل الأول التعريف بالكيمياء الحياتية وطبيعتها وعلاقتها بالعلوم المهمة الأخرى. كعلاقتها بالكائنات الحية والكيمياء والطب أو ما يسمى بالكيمياء الحياتية السريرية ودورها في التحاليل المختبرية وتشخيص الأمراض البشرية، والحالات المرضية المختلفة التي ترتبط بمكونات الدم، وإلى غير ذلك.

تضمن الفصل الثاني الجزيئات والحياة بما في ذلك الجزيئات المعقدة الكبيرة وبعض النماذج من الخلايا الحية ووظائف حجيرات الخلية، وأنواع الخلايا ودورها في الكيمياء الحياتية الجزيئية. كما شمل هذا الفصل مواضيع الفايروسات والمايكو بلازما والبكتيريا.

أما الفصل الثالث فقد بحثنا فيه جانباً مهماً من الكيمياء الحياتية هو الماء والمحاليل، وعلاقتها مع الأحماض والقواعد والمحاليل المنظمة وخصوصاً الفسيولوجية منها إضافة إلى الشوارد أو ما يسمى بالالكتروليتات.

وتعرضنا إلى الدهون في الفصل الرابع من حيث تعريفها ووجودها وتقسيمها، والأحماض الدهنية من حيث التسمية والتصنيف والتحضير والتفاعلات وكذلك الدهون والزيوت، صفاتها الكيميائية والفيزيائية وطرق قياس الخواص الكيميائية، وأنواع الدهون، كالفسفوليبيدات والدهنيات السفنكولية والستيرويدات بما في ذلك الكولسترول وفيتامين D₂ والأحماض الصفراء والهورمونات والتربينات.

ثم تناولنا الكربوهيدرات في الفصل الخامس من حيث تعريفها ووجودها وتقسيمها، صيغ السكريات وتفاعلاتها وتراكيبها وأنواعها الحلقية والمحدودة والمتعددة، حيث شمل البحث النشا، والسليولوز، والأميلوز، والكلايكوجين، وغيرها، إضافة إلى السكريات المتعددة غير المتجانسة كالصمغ.

وتضمن الفصل السادس الأحماض الأمينية من حيث التعريف والتقسيم والفصل والتفاعلات المختلفة لها.

البروتينات وتركيبها وتقسيمها وأدوارها الوظيفية واستخلاصها وتنقيتها وغير ذلك من الأمور المتعلقة بها تم تضمينها في الفصل السابع.

أما الفصل الثامن والتاسع فقد تطرقنا فيهما إلى الأحماض النووية والانزيمات من حيث التقسيم والتركيب والتفاعلات.

نأمل أن يكون هذا الكتاب عوناً لطلبة الكيمياء الحياتية. ومن الله العلي القدير نستمد العون والتوفيق.

المؤلف

المحتويات

13	الفصل الأول - الملامح العامة للكيمياء الحياتية وتطبيقاتها	
15	1-1 تمهيد للكيمياء الحياتية	1-1
15	2-1 الملامح العامة لعلم الاحياء	2-1
16	3-1 الملامح الكيميائية للكائنات الحية	3-1
17	4-1 تعريف وطبيعة الكيمياء الحياتية	4-1
18	1-4-1 أسلوب الدراسة	1-4-1
18	2-4-1 نوع الكائن الحي	2-4-1
19	3-4-1 طبيعة الكائن الحي البشري	3-4-1
19	5-1 الكيمياء الحياتية وعلم الكيمياء	5-1
20	6-1 الكيمياء الحياتية السريرية	6-1
20	1-6-1 دور الكيمياء الحياتية في التحاليل المختبرية	1-6-1
20	2-6-1 التحاليل المختبرية	2-6-1
21	3-6-1 العينات وتشخيص المرضى	3-6-1
	4-6-1 الحالات المرضية المرتبطة بارتفاع مكونات الدم عن المستوى الطبيعي	
24	المصادر	
25	الفصل الثاني - الجزيئات والحياة	
27	1-2 الجزيئات الحياتية التي تبني الكائن الحي	1-2
29	2-2 بناء المعقدات الكبيرة	2-2
30	3-2 نماذج من الخلايا الحية	3-2
31	4-2 وظائف حجيرات الخلية حقيقية النواة	4-2
33	5-2 أنواع الخلايا ودورها في الكيمياء الحياتية الجزيئية	5-2

34	1-5-2 الفيروسات
34	2-5-2 المايكوبلازما
35	3-5-2 البكتيريا
36	المصادر
37	الفصل الثالث - الماء والمحاليل
39	1-3 خصائص الماء
44	2-3 الأحماض والقواعد
46	3-3 المحاليل المنظمة (الدارثات)
48	1-3-3 ما هو الدراىء وكيف يعمل
49	2-3-3 ملامح معادلة هندرسون - هاسلباش
51	3-3-3 تغير الأس الهيدروجيني في الدراىء
55	4-3-3 المحاليل المنظمة الفسيولوجية
58	4-3 الشوارد (الالكتروليتات)
60	المصادر
61	الفصل الرابع - الدهون
63	1-4 تعريف ووجود الدهون
63	2-4 تقسيم الدهون
65	3-4 الأحماض الدهنية
67	1-3-4 تسمية الأحماض الدهنية
68	2-3-4 تصنيف الأحماض الدهنية
68	3-3-4 الأحماض الدهنية المشبعة
71	4-3-4 الأحماض الدهنية ذات الأواصر الأربعة المزدوجة
72	5-3-4 الأحماض الدهنية غير المشبعة
74	6-3-4 الأحماض الدهنية الأساسية
75	7-3-4 تحضير الأحماض الدهنية
76	8-3-4 تفاعلات الأحماض الدهنية

81	الدهون	4-4
83	الصفات الفيزيائية والكيميائية للزيوت والدهون	1-4-4
89	طرق قياس الخواص الكيميائية للكليسريدات	2-4-4
97	الفوسفوكليسريدات	5-4
99	الفوسفاتيدات الخالية من النتروجين	1-5-4
102	الفوسفو اينوسايتيدات	2-5-4
106	البلازمولوجينات	3-5-4
108	الدهنيات السفنكولية	6-4
114	الستيرويدات	7-4
116	الكوليسترول	1-7-4
119	الاركوستيرون	2-7-4
120	فيتامين D ₂	3-7-4
120	الاحماض الصفراء	4-7-4
122	الهورمونات الاستيرويدية	5-7-4
127	التربينات	8-4
130	المصادر	
131	الفصل الخامس - الكربوهيدرات	
133	تقديم	1-5
133	وجود الكربوهيدرات	1-1-5
134	التعريف الكيميائي والمدخل إلى الكربوهيدرات	2-1-5
135	تقسيم الكربوهيدرات	2-5
136	السكريات الأحادية	1-2-5
140	الضوء المستقطب والنشاط الضوئي	3-5
143	الصيغ البنائية للسكريات الاحادية	4-5
143	صيغ فشر	1-4-5
144	الترتيب المطلق	2-4-5

145	الاشكال D و L للسكريات الاحادية	3-4-5
151	تفاعلات السكريات الاحادية	5-5
151	تفاعلات مجاميع الالديهيد والكيتون	1-5-5
168	السكريات المشتقة	6-5
172	التركيب الحلقي للسكريات	7-5
173	أشكال فيشر الحلقية	1-7-5
174	الحجم الحلقي للسكريات الحرة	2-7-5
178	الصيغ الوضعية الأخرى	3-7-5
179	طرق إثبات التركيب الحلقي للسكريات	4-7-5
184	السكريات المحدودة	8-5
184	السكريات الثنائية	1-8-5
192	السكريات الثلاثية	2-8-5
196	الطرق المستعملة لدراسة التركيب البنائي للسكريات المتعددة	9-5
197	النشا	1-9-5
198	الاميلوز	2-9-5
199	الاميلوتليتين	3-9-5
199	الكلايكوجين	4-9-5
201	السليلوز	5-9-5
203	السكريات المتعددة غير المتجانسة	10-5
203	الصموغ	1-10-5
204	حامض الهيباليورنك	2-10-5
205	الكوندريوتون	3-10-5
207	المصادر	
209	الفصل السادس - الأحماض الأمينية	
211	الأحماض الأمينية	1-6
211	الصفات التركيبية البنائية للأحماض الأمينية	1-1-6

212 تقسيم الأحماض الأمينية	2-6
216 الصفات الفيزيائية للأحماض الأمينية	3-6
223 الحساب الكمي وتشخيص الأحماض الأمينية	4-6
225 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للأحماض الأمينية الأروماتيكية	5-6
226 فصل الأحماض الأمينية	6-6
226 كروموتوغرافيا التبادل الأيوني	1-6-6
228 الترحيل الكهربائي	2-6-6
231 البناء الحيائي للأحماض الأمينية	3-6-6
231 تفاعلات الأحماض الأمينية	7-6
232 تفاعلات المجموعة الكربوكسيلية	1-7-6
235 تفاعلات المجموعة الأمينية	2-7-6
242 تفاعل الأحماض الأمينية الكبريتية	3-7-6
247 الببتيدات	8-6
248 التركيب البنائي	1-8-6
248 الآصرة الببتيدية	2-8-6
250 الصفات القاعدية والحامضية للببتيدات	3-8-6
253 تسلسل الببتيدات المتعددة	9-6
265 الببتيدات غير البروتينية	10-6
269 طرق تكوين الببتيدات كيميائياً	11-6
274 المصادر	
275 الفصل السابع - البروتينات	
277 الأدوار الوظيفية للبروتينات	1-7
282 تقسيم البروتينات	2-7
287 التركيب البنائي البروتيني	3-7
287 مستويات تركيب البروتينات	1-3-7
288 طبيعة الآصرة الببتيدية	2-3-7

289	الخطوات المستعملة لقياس التركيب الأولي للبروتينات	3-3-7
295	البناء الثاني	4-3-7
301	التركيب البنائي الثلاثي	5-3-7
302	البناء الرابع	6-3-7
306	شكل جزيئات البروتين	4-7
307	تركيد البروتينات	5-7
309	قابلية الذوبان عند البروتينات	6-7
309	مسح البروتينات	7-7
310	استخلاص وتنقية البروتينات	8-7
338	المصادر	
339	الفصل الثامن - الأحماض النووية	
341	تقديم	1-8
342	القواعد النتروجينية	2-8
345	القواعد البيريميدينية	3-8
350	النكليوتيدات	4-8
357	الأحماض النووية	5-8
375	الفصل التاسع - الإنزيمات	
377	مقدمة	
380	البناء الكيميائي للإنزيمات وخواصها	1-9
388	تفاعل الإنزيمات	2-9
403	تنشيط الإنزيم	3-9
408	تقسيم وترقيم الإنزيمات	4-9
408	تقسيم الإنزيمات	5-9
413	ترقيم الإنزيمات	1-5-9
414	المصادر	2-5-9

الفصل الأول

اللامع العامة للكيماء

الحياة وتطبيقاتها

1 - 1 تمهيد للكيمياء الحياتية

يبحث علم الكيمياء الحياتية في الصفات الكيميائية والفيزيائية لمكونات الخلية والمعالم العامة للأنظمة الحياتية التي تمارسها هذه المكونات، إضافة إلى ذلك فالكيمياء الحياتية تفسر بصورة دقيقة ماهية هذه النظم في الخلية.

قدمت الكيمياء الحياتية إلى الجنس البشري الكثير من الإنجازات، فقد ساعدت في توضيح عمل الأدوية، وساهمت في تشخيص وعلاج الكثير من الأمراض، وقدمت الطرق التي يمكن تطبيقها لقياس الكثير من المركبات الموجودة في الجسم الحي.

إن عمر الكيمياء الحياتية يتجاوز القرن من الزمن وله تخصصات مختلفة، بعضها يتعلق بدراسة التركيب الكيميائي للمواد التي تتكون منها الكائنات الحية النباتية وتسمى بالكيمياء الحياتية النباتية، والبعض الآخر يتعلق بالخلية الحيوانية ويسمى الاختصاص هذا بالكيمياء الحياتية الحيوانية، وإذا كانت الخلية البشرية هي المقصودة سواء كانت طبيعية أم مرضية فيسمى الاختصاص بالكيمياء السريرية، ويتعلق التخصص المسمى بالكيمياء الحياتية المجهرية بالأحياء المجهرية وتكوينها الكيميائي. وقد توسعت الكيمياء الحياتية فأصبحت تشمل الكيمياء الحياتية الفيزيائية والكيمياء الحياتية العضوية والكيمياء الحياتية اللاعضوية وكذلك كيمياء التغذية، وأصبحت له تطبيقات مختلفة كالتي تتعلق بكيمياء الألبان والصناعات الغذائية، وساهم هذا العلم في صناعة الألبان والورق والأنسجة والجلود الخ.

1 - 2 الملامح العامة لعلم الأحياء

يختص علم الأحياء بدراسة أشكال الحياة وصفاتها وقوانينها متضمنة الكائنات الحية ابتداء من الرواشح الابتدائية إلى الإنسان الذي يعتبر أرقى المخلوقات وأكثرها ذكاء.

تفرع هذا العلم إلى فروع عديدة ذات اختصاصات مختلفة منها علم الحيوان، وعلم النبات، وعلم الوراثة، وعلم الأجنة، وعلم المورفولوجيا، وعلم الفلسفة، وعلم الخلية، كما أن الكيمياء الحياتية قد تعتبر في رأي البعض أحد فروع علم الأحياء وخاصة تلك المتعلقة بوظائف الخلية.

يعبر علم الأحياء عن المواد الحية بجميع أشكالها وظواهرها، وكذلك عن نشأة الحياة، وهل هي ذاتية أم من مواد غير حية. وقد لاحظ «انتوني فان يولنهوب» أن اكتشاف أعداد هائلة من المخلوقات الحية الدقيقة عند فحصه قطرة ماء بواسطة المجهر، أدى إلى أن يطرح «باستور» فكرة نشوء الحياة تحت الظروف الحالية في الكرة الأرضية، وفي نهاية القرن التاسع عشر تم الاتفاق على أن الحياة تنشأ من كائن حي تحت هذه الظروف.

1- 3 الملامح الكيميائية للكائنات الحية

كيمياء الحياة ونشأة الكيمياء الحياتية :

يعتبر القرن التاسع عشر بدء كيمياء الحياة والذي سمي بالكيمياء الحياتية حين توصل «ليبك» إلى التركيب الكيميائي للنباتات، وتمكن «فوهلر» من صنع اليوريا من سيانات الأمونيوم سنة 1828 والذي قضى على الفكرة السائدة في ذلك الحين بأن النواتج الحيوانية تصنع فقط بواسطة حيوية الكائنات، وتمكن «بخلر» من تحضير مستخلص خال من الخلية له القابلية على تخمر السكر وبدوره مهد الطريق إلى مفهوم عمل الإنزيمات.

بدأت الكيمياء الحياتية الحديثة بمساعدة الرواد أمثال «ستانلي» الذي درس التركيب الكيميائي للفيروس والمتمثل بالبروتينات النووية، و«لوب» الذي درس الصفات الغروية للبروتينات، وبحوث «مايوهوف» المتعلقة بحامض اللاكتيك الناتج من الفعاليات الحياتية والتي أدت إلى توضيح العلاقة بين التفاعلات الكيميائية والفعاليات الوظيفية.

البناء الكيميائي للخلايا :

يمكن متابعة البناء الكيميائي للخلايا من مستويات متعددة :

أ - العناصر المكونة للجزيئات الحياتية.

ب - الجزيئات الحياتية الصغيرة والعلاقة (العيانية).

أ - العناصر المكونة للجزيئات الحياتية : تدخل جميع العناصر الموجودة في الجدول

الدوري لمندليف في تركيب الكائن الحي حيث يشكل كل من الكربون والاكسجين والهيدروجين والنيتروجين 96 % من العناصر الموجودة في الخلية، بينما تبلغ نسبة كل من الكالسيوم والفسفور والبوتاسيوم والكبريت 30% . ويشكل الحديد والصوديوم والكلور 1% من هذه النسبة، وهناك كميات ضئيلة جداً من عناصر اليود والمغنيسيوم والنحاس والمنغنيز والكوبلت والبرون والزنك والفلور والمولبيدوم والسلنيوم.

ب - الجزيئات الحياتية الصغيرة والعلاقة :

تتكون بصورة رئيسية من ثلاثة انواع :

- 1- المواد العضوية 8 - 25 %.
- 2- المواد غير العضوية 2 - 5 %.
- 3- الماء 70 - 90 %.

وتختلف الخلايا عن بعضها بصورة رئيسية كيميائياً وفق طبيعة وكمية المركبات الكيميائية، وطبيعة التفاعلات التي تطرأ بين محتوياتها، وسرعة تلك التفاعلات.

أما المواد العضوية الرئيسية للخلايا فتشمل :

أ - الكربوهيدرات.

ب - الدهون.

ج - البروتينات.

د - الإنزيمات.

هـ - الفيتامينات.

و - الهرمونات.

1- 4 تعريف وطبيعة الكيمياء الحياتية

يتضمن علم الكيمياء الحياتية دراسة التركيب الكيميائي للخلية الحية والتفاعلات التي تحدث في داخلها، ويتميز بكونه مركز اتصال كل من علم الأحياء والكيمياء والفيزياء وعلوم الطب، وعلى أثر هذه العلاقة ظهرت علوم جديدة مثل الفيزياء الحياتية، وعلم الأحياء الجزيئي، وغيرها.

يقسم علم الكيمياء الحياتية إلى اختصاصات مختلفة تعتمد على طريقة التقسيم
فمنها أسلوب الدراسة ونوع الكائن الحي وكذلك طبيعته.

1 - 4 - 1 أسلوب الدراسة :

- 1 - الكيمياء الحياتية الوصفية Descriptive Biochemistry : ويتضمن دراسة وصفية لمكونات الخلية الكيميائية.
- 2 - الكيمياء الحياتية الديناميكية Dynamic Biochemistry : وتعنى بدراسة التفاعلات الكيميائية التي تحدث في داخل الخلية الحية.

1 - 4 - 2 نوع الكائن الحي :

- 1 - الكيمياء الحياتية النباتية : تتضمن دراسة صفات المملكة النباتية كيميائياً كعملية التركيب الضوئي، والمحتوى الكيميائي للنباتات، والصفات الطاقية للتفاعلات التي تحدث في الخلية النباتية.
- 2 - الكيمياء الحياتية الحيوانية : يتضمن هذا الاختصاص المحتوى الكيميائي للخلية الحيوانية، وكذلك التفاعلات الكيميائية التي تحدث في هذا النوع من الخلايا.
- 3 - الكيمياء الحياتية المجهرية : تتميز الكيمياء الحياتية المجهرية بقدرتها على دراسة الكائنات البسيطة ذات الخلية الواحدة، وقد تم الاستفادة من ذلك في معرفة المحتوى الكيميائي لهذه الكائنات، والتفاعلات الكيميائية التي تحدث فيها، والمواد التي تفرزها، وبالتالي سهلت معرفة الطريقة التي تسبب بها البكتيريا المرضية المرض مثلاً وكذلك الفيروسات، إضافة إلى القدرة الكيميائية للعديد من الخمائر على إنتاج الكحولات.
- 4 - الكيمياء الحياتية المقارنة : تشمل العلاقات الكيميائية بين مختلف الأشكال الحياتية ذات الخلية بدائية النواة صعوداً إلى الخلية حقيقية النواة.

1 - 4 - 3 طبيعة الكائن الحي البشري :

الكيمياء الحياتية السريرية

وتمثل العلم التطبيقي للكيمياء الحياتية وتشمل : المتغيرات الكيميائية عند المرضى، وكذلك في الحالة الطبيعية.

1 - 5 الكيمياء الحياتية وعلم الكيمياء :

تهدف الكيمياء الحياتية كما ذكرنا إلى متابعة الخواص الكيميائية للمركبات العضوية واللاعضوية والتفاعلات التي تتعرض لها آخذين بنظر الاعتبار تطبيقات علم الكيمياء من النواحي العديدة التي يتميز بها، والفروع العديدة التي تعطي الشخصية المتميزة لهذا العلم.

استطاع العديد من الباحثين المختصين بفروع الكيمياء المتعددة التعرض إلى مركبات الخلية، ودراسة صفاتها الفيزيائية والتركيبية، والولوج إلى طبيعة التفاعلات الكيميائية التي تحدث في الخلية حسب طبيعة هذه الدراسات التي تتطلب بحوثاً عديدة ودراسات متميزة تنطرق إلى طبيعة الجزيئات والذرات من الناحية البنائية، وكذلك الأواصر التي تساهم في توصيف الجزيئات الحياتية الصغيرة منها والعيانية.

وعلى سبيل المثال، هناك مركبات عضوية ذات أهمية حيائية مثل الكحولات المثلية منها التي تسبب العمى والموت، والأثيلية التي تتكون نتيجة تخمر السكر والذي سمي قديماً باسم كحول الحبوب والايسوبروبيل الذي يستعمل عادة للتدليك، والكليسرول الذي له أهمية غذائية وصناعية حيث يضاف أحياناً للأطعمة والتبغ ومستحضرات التجميل، أما الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها فهي مهمة جداً في الخلايا والعمليات الحياتية، وكذلك الهيدريد الحامض، والاستر، والأميدات، والاسترات الفينولية.

أما الأمينات فتأثيراتها متعددة منها وظيفية، وأخرى نفسية كالادرينالين والنورادرينالين حيث تفرزهما قشرة الغدة الأدرينالية ويؤثران على نقل الاستجابات العصبية، ويعتبر الأمفيتامين منشطاً قوياً، ويسبب الميسكالين الهلوسة.

1 - 6 الكيمياء الحياتية السريرية

1 - 6 - 1 دور الكيمياء الحياتية في التحاليل المختبرية :

الاسس التي تعد بواسطتها طريقة التحليل المختبري :

تلعب طرق التحليل المختبري المعتمدة على الجانب التطبيقي للكيمياء الحياتية أدواراً مهمة في التقييم السريري لغرض تشخيص ومعالجة المرض بعد الحصول على معلومات متنوعة تتميز بما يلي :

أ - يجب أن تكون المعلومات دقيقة.

ب - وأن يكون الوقت الذي يستغرق للحصول على هذه المعلومات قصيراً.

ج - وبأقل كلفة ممكنة.

والحصول على هذه النتائج وبهذه المواصفات يتطلب تعاوناً مستمراً بين أعضاء فريق الاعتناء بالصحة المتشكل من الطبيب والمريض والفني في المختبر والمرضة أو الممرض، وذلك للتخطيط وفق حالة وتعاون المريض، ولإجراء التجارب المختبرية التي تتضمن الإجابة على الاستفسارات التالية :

أ - نوع الاختبار الذي يجري على المريض والطريقة التي يخطط لاستعمالها.

ب - التحضيرات المختبرية المطلوبة.

ج - الدور الذي يقيم به المريض.

د - تقييم النتائج.

1 - 6 - 2 التحاليل المختبرية :

تجري معظم التحاليل الكيميائية الكمية على عينات الدم ويليها البول والنسبة الأقل تجري على الغائط، أما السوائل الأخرى التي تستعمل في بعض الاوقات لإجراء الاختبارات الكيميائية فتشمل :

أ - السائل النخاعي الشوكي.

ب - السائل المعوي.

ج - إفرازات الاثني عشر.

د - اللعاب.

هـ - العرق.

و - الحصة.

ز - عينات الغذاء.

ح - الخزع (المكونات الخلوية).

ليس هناك طريقة مثلى لإجراء التحليلات الكيميائية، إلا أنه يمكن التأكيد على اتباع بعض الإرشادات التي يجب أن تتوفر في كل مختبر للطرق التي يمكن تطبيقها عند جمع العينات وتجهيزها للتحليل عندما يتطلب الأمر الحصول على نتائج موثوق بها، فالعينات التي يتم جمعها تحت الظروف غير المناسبة تؤدي إلى نتائج غير دقيقة.

1-6-3 العينات وتشخيص المرضى :

من الضروري أخذ العينات المناسبة من المريض المراد تشخيص حالته بحيث يكون العمل المختبري معتمداً على :

1 - الطريقة المستعملة لتشخيص كل مريض وبصورة متميزة ومتكررة.

ب - تكملة جميع المستلزمات الخاصة بإحالة الطبيب وبما يتطلبه الأمر لتشخيص المريض.

ج - جمع العينات المناسبة.

د - تشخيص العينات وربط كل واحدة منها بما يحتاجه الطبيب.

جمع وحفظ العينات :

هناك العديد من العوامل التي تتعلق بجمع العينات والتي تؤثر على دقة وتغيير النتائج التي تم الحصول عليها، فمن الأخطاء الشائعة الحصول على عينة خاطئة من المرضى نتيجة التشخيص غير الصحيح.

ومن الضروري تطبيق طريقة قياسية لجمع العينات تتضمن من الناحية المثالية جمعها من المرضى الذين صاموا خلال الليل واضطجعوا لمدة لا تقل عن 20 دقيقة

قبل أخذ العينة، بشرط أن يتم الحصول عليها بأقل ركود وريدي ممكن، علماً بأن هذه الظروف المثالية يمكن الحصول عليها في المستشفى، وعندما يتغير الموقف من الاضطجاع إلى الوقوف تحصل زيادة قد تبلغ 10 - 15 % من التركيز.

1 - 6 - 4 الحالات المرضية المرتبطة بارتفاع مكونات الدم عن مستواها الطبيعي:

المكون	الحالة المرضية
الاميليز	التهاب البنكرياس الحاد.
بيليروبين	اليرقان.
الكالسيوم	أ - فرط (الزيادة) في جنب الدرقية. ب - أورام العظام الاجتياحية : 1- اللحمانية. 2- لين الحبل الشوكي. الانخفاض :
	ج - الكزاز (التكزز) الطفولي. د - استئصال الغدة جنبية الدرقية. هـ - قصور الوظيفة الكلوية. و - الامراض البطنية. ترتبط بمستوى الصوديوم.
الكوريد	أ - الانسداد الصفراوي.
الكولستيرول	ب - أعراض الفساد الكلوي. ج - مرض السكر. د - الحمل. هـ - المكسيديما.
قوة الاتحاد بثاني أكسيد الكربون	أ - القلاء. ب - ضيق البواب. ج - نقص البوتاسيوم. د - الحماض التنفسي.

الانخفاض :

١ - الجوع. ب - الحمض.

القصور الكلوي.

١ - امراض العظام.

ب - اليرقان الانسدادي.

سرطان البروستات.

القصور الكلوي.

الانخفاض :

الكساح.

كرياتينين

فوسفاتيز قاعدي

فوسفاتيز حامضي

فوسفات

المصادر

- 1 - الكيمياء الحياتية - تأليف الدكتور رياض رشيد سليمان والدكتور سامي عبد المهدي المظفر - مطبعة اشبيلية بغداد - 1985.
- 2 - الكيمياء الحياتية - تأليف الدكتور سامي عبد المهدي المظفر - تصميم مؤسسة دار الكتب للطباعة والنشر - طبع في فرنسا.
- 3- Micro - analysis in medical Biochemistry, Fourth Edition, Arabic Translation Wootton 1985.
- 4- Gell Biology, Structure, Biochemistry and Function, Second Edition. Philip Sheeler, Donald E. Bianchi, John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- 5- The Chemical basis of life, George H. Schmid, Ph. D., Little, Brown and Co. Boston, 1982.
- 6- Biochemistry, Geoffrey Zubay, Macmillan Publishing Company, Second edition, 1988.

الفصل الثاني

الجزينات والحياة

2- 1 الجزيئات الحياتية التي تبني الكائن الحي

يحتوي الحيز الخلوي على السائل المائي الذي يتضمن مختلف الأيونات والمركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة والمتوسطة والعينية، ومن غير الممكن قياس التركيب الأيوني في كل عضوية خلوية، حيث أن كل واحدة منها ذات تراكيب أيونية مختلفة.

يعتبر أيون الصوديوم Na^+ الأيون الرئيسي الخارج خلوي الذي يبلغ تركيزه 140 ملي مكافئ / للتر، كما يوجد هذا الأيون الموجب في السوائل الخلوية الداخلية، ويعتبر البوتاسيوم K^+ الأيون الموجب الخلوي الداخلي، كما يوجد أيون المغنيسيوم Mg^{+2} في كل الحيزات الخلوية والخارج خلوية وبتركيز أقل من الصوديوم والبوتاسيوم، ويعتبر الكلوريد (Cl^-) الأيون السالب الرئيسي خارج الخلية مع أيونات كاربونات الهيدروجين (HCO_3^-) وكميات قليلة من الفوسفات والسلفات، كما أن البروتينات تحمل شحنة سالبة عند الأس الهيدروجيني 7,4 في السوائل النسيجية.

تحتوي جميع الخلايا الحية على المكونات الكيميائية المختلفة فمنها الماء الذي يشكل 70 - 90 %، والأيونات اللاعضوية (2 - 5 %) مثل : الصوديوم والبوتاسيوم والكلورايد والسلفات والكاربونات والمغنيسيوم، وكذلك الجزيئات الحياتية الصغيرة والمتوسطة والعينية التي تشكل 8 - 25 % .

تم إثبات أن جميع العناصر الموجودة في الجدول الدوري لمندليف تدخل في تركيب الكائن الحي حيث تقسم إلى العناصر الصغيرة، ويشكل كل من الكربون والأكسجين والهيدروجين والنيتروجين نسبة 96% من العناصر الموجودة في الخلية، بينما يوجد كل من الكالسيوم والفوسفور بنسبة 3 %، وكل من البوتاسيوم والكبريت والحديد والصوديوم والكلور بنسبة 1 %، وهناك كميات ضئيلة جداً من عناصر اليود والمغنيسيوم والنحاس والمنغنيز والكوبلت والبورون والزنك والفلور والمولبيدوم والسلينيوم.

يركز الجانب الكيميائي في الجزيئات الحياتية حول الكربون الذي يشكل حوالي 50 % من وزنها. وتتصف الجزيئات الحياتية بأواصر منفردة تساهمية أربع منها متصلة بذرة الكربون وتترتب بزوايا خاصة تبلغ 109,5 بين ذرتي الكربون تختلف قيمتها من ذرة كربون إلى أخرى في مختلف الجزيئات الحياتية، وبسبب ذلك هناك

أنواع مختلفة من التراكيب البنائية ذات الأبعاد الثلاثية، وتساهم هذه التراكيب في توضيح التعقيد الذي يتسم به التركيب الخلوي وخاصة فيما يتعلق بأحجامها المختلفة وكذلك أشكالها. إضافة إلى ذلك تتصف المركبات العضوية الممثلة للجزيئات الحياتية بحرية الدوران الكاملة حول الأصرة المنفردة، إلا إذا توفرت مجاميع ذات شحنة تتصل بذرتي الكربون، حيث تعيق الدوران.

يؤكد التركيب رباعي السطوح للأواصر المنفردة حول ذرة الكربون الصفات القديمة جداً للجزيئات العضوية، وبوجود مجاميع مختلفة أو ذرات مختلفة متصلة بذرة الكربون تصبح الأخيرة غير متناظرة (وهي الذرة الكربونية المرتبطة تساهمياً مع أربع مجاميع مختلفة) ومكونة متناظرات تسمى بالمتناظرات المرآوية (وهي متناظرات تكون كل واحدة منها عبارة عن صورة مرآة للأخرى) ذات ترتيب متماثل في الفضاء. وتسمى المتناظرات المرآوية بالمتناظرات الضوئية ذات التشابه الكيميائي بالنسبة للتفاعلات التي تقوم بها، إلا أنها تختلف في الصفات الفيزيائية المتمثلة بدوران الضوء المستقطب.

إضافة إلى ذلك يستطيع كل من الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين تكوين الأواصر التساهمية التي تتكون حسب ما ذكرنا عن طريق مشاركة الأزواج الالكترونية، حيث وعلى سبيل المثال تستطيع ذرتان ذات الكترونات غير مزدوجة في المدارات الزوجية تكوين أواصر هذا النوع وذلك بعملء المدارات الزوجية لهذه الذرات، فعدد الالكترونات غير المزدوجة لذرات الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين والكربون 1، 2، 3، 4 وحسب التعاقب، حيث تحتاج ذرة الهيدروجين إلى الكترون واحد، والأكسجين إلى الكترونين، والنيتروجين إلى ثلاثة الكترونات، والكربون إلى أربعة الكترونات للملء المدارات الخاصة بكل ذرة.

أما في الكائنات الحية فلذرات الكربون القدرة على مشاركة الأزواج الالكترونية بينها في تكوين أواصر منفردة (كربون - كربون) مستقرة جداً، وعليه تستطيع ذرات الكربون أن ترتبط مع بعضها تساهمياً لتكوين أنواع مختلفة من المركبات ذات السلاسل المحيطة والسلاسل المتفرعة وكذلك الدائرية مشكلة الهيكل البنائي للعديد من الجزيئات الحياتية ذات المركبات العضوية.

من أكثر العناصر انتشاراً هو الأوكسجين ويشكل نصف مادة القشرة الأرضية وثلثي مكونات الأنسجة النباتية والحيوانية، ويشارك مع الهيدروجين ليكون الماء، وفي عملية التنفس يلعب الدور الرئيسي، بينما يعتبر الهيدروجين أحد العناصر الرئيسية الأولية للحياة فهو موجود في الكائنات الحية وخاصة الماء، أما الهيدروجين الجزيئي فغير موجود في دورة حياة الكائنات الحية إلا أنه موجود في المجرى المعوي كناتج للعمليات الحياتية للسلولز.

2- 2 بناء المعقدات الكبيرة

البروتينات :

وهي من أهم المواد المكونة للخلية، تتكون من الأحماض الأمينية بترتيبات وبنسب مختلفة مكونة اشكالاً لا حصر لها.

تعتبر البروتينات من المركبات العضوية النتروجينية معقدة التركيب تتكون أساساً من عناصر الكربون والهيدروجين والأوكسجين والنتروجين وكذلك الكبريت، وبعضها يدخل في تركيب عناصر الفوسفور وبعض عناصر الفلزات مثل الحديد والنحاس. ويشكل الكربون حوالي 50% منها بينما الهيدروجين 7% والأوكسجين 23% والنتروجين 16%، وقليل منها تحتوي على الكبريت، وقسم آخر على الفسفور بنسبة 3%.

تختلف البروتينات في خواصها الطبيعية والكيميائية بالنسبة إلى نوعية وكمية وتعاقب الأحماض الأمينية التي تحتويها.

إن أهم الأواصر الموجودة في البروتينات تتضمن الأواصر البيتدية التي تحدث بين مجموعة الأمين ومجموعة الكاربوكسيل، وكذلك الأواصر الأيونية والأواصر الهيدروجينية، وأواصر قوى فان درفال. تقسم البروتينات إلى بروتينات بسيطة ومعقدة ومشتقة، فالبسيطة منها ليفية تعمل على شكل دعامة أو هيكل للجسم ولها قابلية مطاطية تشمل الميوسين واللاكتين والكولاجين، وفي الحرير توجد بروتينات مثل السيريسين وبروتينات الشعر والأظافر والصوف والريش والحوافر ... الخ، كما أن

هناك البروتينات الكروية التي تعتبر بسيطة ومنها الألبومينات والكلوبيلينات والهنستونات والبروتامينات.

وهناك البروتينات المعقدة التي تتحد فيها البروتينات مع مركبات أخرى تدعى المجاميع المرتبطة مثل البروتينات النووية، والسكرية، والملونة، والدهنية، والفسفورية.

2 - 3 نماذج من الخلايا الحية

«قام شوان Theodor Schwann بدراسة تركيب الخلية، وأوضح في عام 1839 بأن هذا التركيب يعتبر من صفات جميع الكائنات الحية. وكان «شلايدن» قد أثبت في نفس الوقت أن جسم النبات يتكون من عدد من الخلايا، وأن الخلية تنشا من انقسام الخلية التي قبلها، وأنها عبارة عن مادة حية معقدة التركيب منظمة بدرجة كبيرة تحدث فيها الكثير من العمليات الحياتية للدهون والبروتينات والكاربوهيدرات. وتؤدي كل خلية وظيفة معينة محددة، فمثلاً تقوم الخلايا في الغدد بإفراز المواد المختلفة، وخلايا العضلات بالانقباض، ... الخ.

تختلف الخلايا في أشكالها، فهناك الخلايا الكروية، والخلايا النجمية، والخلايا ذات الزوائد، والخلايا ذات الأهداب، وقد أدى هذا الاختلاف إلى قيام هذه الخلايا بوظائف مختلفة، حيث تتمثل الأشكال الكروية للخلية في خلايا البويضات والخلايا الدهنية، والأشكال النجمية في خلايا النسيج الضام، والخلايا ذات الزوائد في الخلايا العصبية، والخلايا ذات الأهداب في خلايا النسيج الطلائي المبطن لجدار الأمعاء، وهناك خلايا تغير من شكلها تعرف بالخلايا الأميبية مثل كريات الدم.

يتراوح حجم معظم الخلايا بين 10 - 100 مايكرون، وهناك بعض الخلايا التي يمكن رؤيتها بالعين المجردة، ويتراوح طول الخلايا العملاقية الموجودة في الطحال عدة سنتيمترات.

2- 4 وظائف حجيرات الخلية حقيقية النواة

- 1 - الغشاء البلازمي
Plasma - membrane
 - انتقال الايونات والجزيئات.
 - التعرف على تشخيص المواد المنظمة.
 - وجود المستلمات للجزيئات الصغيرة والكبيرة.
 - السيطرة على شكل وحركة الخلية.
- 2 - النواة
Nucleus
 - البناء الحيائي للـ د. ن. أ وترميمه.
 - البناء للـ ر. ن. أ.
- 3 - النوية
Nucleolus
 - البناء الحيائي للرايبوسوم.
- 4 - الشبكة الاندوبلازمية
endoplasmic reticulum
 - البناء الحيائي لمركبات الغشاء الخلوي.
 - البناء الحيائي للبروتينات والدهنيات المكونة لأجزاء الخلية.
 - تفاعلات إزالة السمية.
- 5 - المايโทكوندريا
Mitochondria
 - حفظ الطاقة.
 - القيام بالتنفس الخلوي.
 - أكسدة الكربوهيدرات والدهنيات.
 - تكوين اليوريا والهيم.
 - السيطرة على الكالسيوم.
- 6 - جهاز كولجي
Golgi apparatus
 - يقوم بتحويل البروتينات للالتحام في الحجيرات الخلوية ودفع البروتينات خارج الخلية.

- 7 - اللايسوسوم Lysosome - يقوم بالهضم الخلوي.
- التحلل المائي للبروتينات والكاربوهيدرات والدهنيات والأحماض النووية.
- 8 - البيروكسومات Peroxisomes - مسؤولة عن تفاعلات الأكسدة التي تشمل الأوكسجين الجزيئي.
- 9 - الأنابيب المجهرية والشعيرات المجهرية microtubules and microfilaments - تساهم في الهيكل الخلوي والشكل الخلوي.
- مسؤولة عن الحركة الخلوية الداخلية.
- تساهم في العمليات الحياتية للكاربوهيدرات والدهنيات والأحماض الأمينية والنكليوتيدات والبناء الحيائي للبروتينات.
- 10 - السايكوسول Cytosol - يساهم في العمليات الحياتية للكاربوهيدرات والدهنيات والأحماض الأمينية والنكليوتيدات والبناء الحيائي للبروتينات.

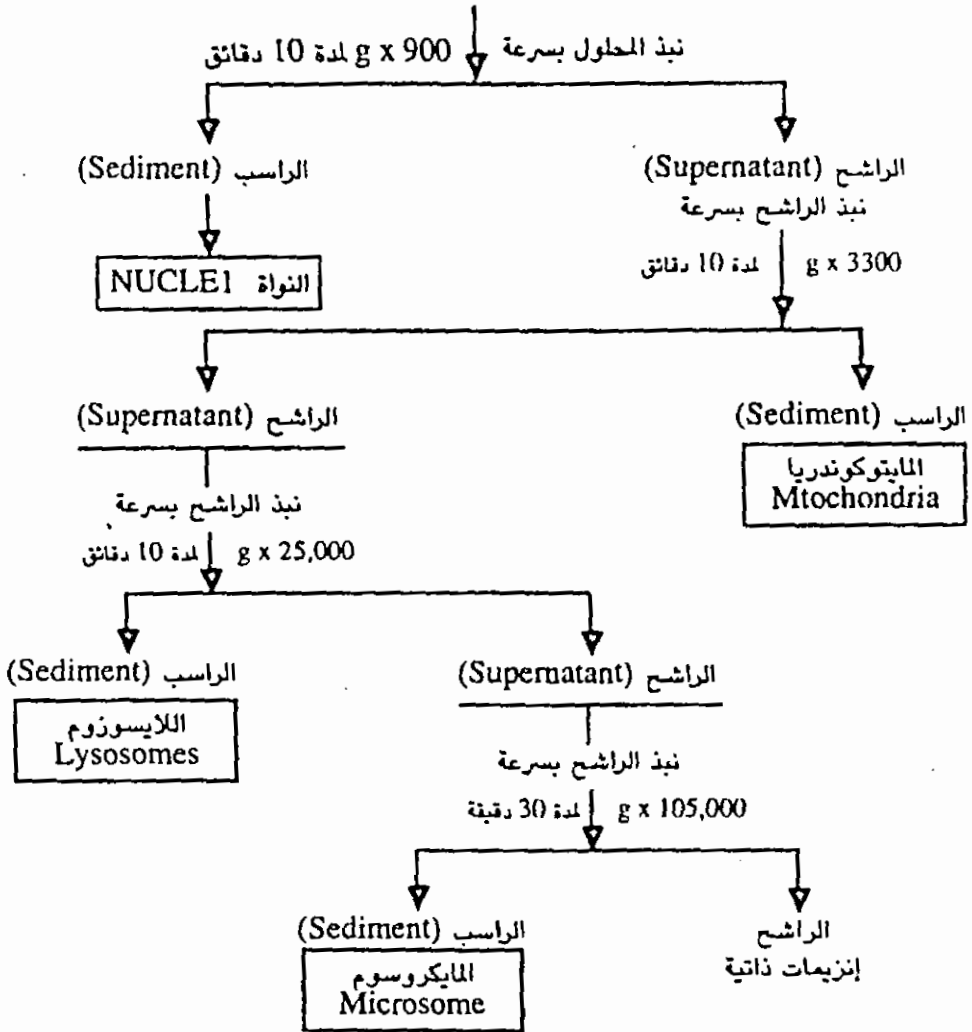
تجزئة مكونات الخلية الحيوانية بواسطة النابذة

Fractionation of Animal Cell by the Centrifuge

تستعمل آلة الطرد المركزي (النابذة) لتجزئة مكونات الخلية وفصلها عن بعضها بسرعات مختلفة اعتماداً على الاختلاف في ثقلها، ولغرض إجراء عملية الفصل هذه يؤخذ كبدة الحيوان مثلاً ويقطع إلى قطع صغيرة ويوضع في محلول السكروز وتجري عليه عملية التجانس Homogenization بجهاز المتجنس Homogenizer .

المحلول المتجانس لكبد الحيوان

HOMOGENAT OF ANIMAL LIVER



5 - 2 أنواع الخلايا ودورها في الكيمياء الحياتية الجزيئية

تعتبر الفيروسات والمايكوبلازما والخلايا بدائية النواة مثل الاي كولاي، والباسلسن السابتيلس، وغيرهما نماذج مفيدة للدراسات الكيميائية الحياتية الجزيئية، وقد قدمت الحلول الكثيرة للعديد من المعضلات في هذا العلم، كما أن الخلايا حقيقية

النواة كالمخامثر والخلايا الشدية فهي ايضاً تلعب دوراً مهماً في تطبيقات علم الحياة الجزيئي والكيمياء الحياتية.

Viruses

2 - 5 - 1 الفيروسات

مخلوقات غير حية لها القابلية على إصابة الخلايا النباتية والحيوانية والبكتيريا وتتصف بصغر حجمها مقارنة بحجم البكتيريا وكریات الدم الحمراء.

تعتمد الفيروسات على مضيفها حيث لا تقدر على القيام بالعمليات الحياتية المستقلة نظراً لعدم احتوائها على الرايبوسومات، بينما هناك بعض الفيروسات التي تسمى الفهقرية Retroviruses تحتوي على إنزيم الناسخ العاكس.

من الناحية التركيبية يحتوي الفايروس على جزيئين :

1 - الحامض النووي.

2 - الغطاء البروتيني.

أما الفيرويدات Viroids فهي أقل تطوراً من الفيروسات من الناحية التركيبية، لا تحتوي على البروتينات بل على الحامض النووي الرايبوزي وهي تصيب البروتينات (النباتات) مثل نبات البطاطا والباميا، والحمضيات مثل البرتقال وتسبب خسارة اقتصادية.

Mycoplasma

2 - 5 - 2 المايكوبلازما

وهي أصغر المخلوقات الحية القادرة على النمو والتكاثر داخل خلايا المضيف مثل خلايا حقيقية النواة للخلايا الشدية. تحاط خلية المايكوبلازما بواسطة الغشاء البلازمي وهي تختلف عن الخلية عدم النواة في عدم احتوائها على جدار الخلية، كما أنها تختلف عن الخلايا النباتية.

تتطفل المايكوبلازما خلايا الحيوان والنبات والحشرات وتفتقر هذه الأنواع من المخلوقات إلى قدرة العمليات الحياتية، كما تعتمد على خلايا المضيف في ذلك.

تحتوي المايكوبلازما على الحامض النووي الرايبوزي بالإضافة إلى الحامض الديوكسي رايبوزي وعلى الرايبوزومات وبعض الإنزيمات.

للمايكوبلازما صفات مهمة يستفاد منها لاستعمالها كنموذج دراسي، فهي تحتوي على غشاء بلازمي يشابه تركيب الخلية حقيقية النواة في كثير من الصفات، كما أن خلية المايكوبلازما حساسة للتحلل بواسطة التنافذ نظراً لعدم احتوائها على جدار خلوي.

2- 5- 3 البكتيريا (لاي كولاي)

خلية عديمة النواة تعتبر نموذجاً حقيقياً كأداة أساسية في دراسات كثيرة وخاصة وراثية البكتيريا، وتستوطن في القناة الهضمية للإنسان والحيوان، وتحاط بجدار صلب يحتوي على 50% بروتين و 50% دهون وعلى الغشاء البلازمي الداخلي لخلايا حقيقية النواة، إضافة إلى ذلك يتصف جدار الخلية البكتيرية بتعقده واحتوائه على السكريات الدهنية وعدد من البروتينات، كما يتواجد في داخل الخلية الأجزاء التالية :

1 - السايكوبلازم.

2 - الرايبوزومات.

3 - التركيب النووي.

تستوطن البكتيريا في القناة الهضمية للإنسان والحيوان على السواء وهي بكتريا عضوية سالبة لصبغة كرام، يبلغ متوسط طولها 2 مايكرون وعرضها 0.8 مايكرون.

يتصف جدار الخلية البكتيرية بتعقده واحتوائه على السكريات الدهنية -Lipopoly-saccharide، وعدد من البروتينات الرئيسية، وطبقة الكلايكن الببتيدي -Peptidoglycan المكونة لصلابة جدار الخلية.

تعتبر هذه البكتيريا وحيدة المجموعة الكروموسومية، تتصف باحتوائها على كروموسوم دائري وحيد، ويتركز الحامض النووي للشرشيا كولاي في مناطق تعرف بالنيوكلويدات Nucleioids.

وهناك تراكيب بروتينية معقدة التركيب الداخلي وظيفتها بناء البروتينات. تحتوي الخلية بطيئة النمو على 5000 رايبوزومة، أما الاجسام الوسطية Mesosomes في الاي كولاي فهي تراكيب غشائية مطوية من غشاء الخلية الداخلي تمثل مراكز العمليات الحياتية، ومركز تضاعف في الاحماض النووية الدوكسي رايبوزومية.

تمتد من السطح الخارجي للاي كولاي الاجزاء التالية :

1 - الأهداب الجنسية Sex pili

ب- التراكيب الخيطية Flmbriae

الأهداب، امتدادات بروتينية 8 نانومتر قطراً أقل تحديداً من الأسواط، وتتصف الأهداب الجنسية بالقدرة على ارتباطها ببعض العاثيات الحاوية على الحامض النووي الرايبوزي المفرد.

تتكون الأهداب الجنسية من بروتين البلين ويعتقد أن بروتين البلين يحتوي على وجهين للتفاعل. تتألف التراكيب الخيطية من بروتين متعدد الوحدات وتؤدي عملاً وظيفياً في التصاق البكتيريا في خلايا حقيقية النواة في بطانة القناة الهضمية.

المصادر

- 1 - الكيمياء الفيزيائية الحياتية وتطبيقاتها في علم الكيمياء الحياتية وفي علم الأحياء الجزيئي. ترجمة الدكتور سامي المظفر - الطبعة الأولى 1405 هـ - 1984 م.
- 2 - Physical Biochemistry, Applications to Biochemistry and Molecular Biology, David Freifelder, W. H. Freeman and Company.
- 3 - Cell Biology, Structure Biochemistry, and Function, Second Edition. Philip Sheeler, Donald E. Blanche, John Wiley & Sons, Inc.
- 4 - الكيمياء الحيوية - تأليف الدكتور عبد الرحمن أحمد - الطبعة الثالثة - 1984 - دار القلم - الكويت - شارع السور.
- 5 - تركيب ووظائف الخلايا - تأليف كولين هويكنز - ترجمة الدكتور أحمد سعيد المرسي - 1981 - الطبعة العربية 1981.
- 6 - Structure and Function of cells, colin R. Hopkins 1981, Holt Saunders Limited.
- 7 - Biochemistry, Geoffrey Zubay, Macmillan Publishing Company, Second edition, 1988.

الفصل الثالث

الماء والحاليل

3 - 1 خصائص الماء

الماء وأهميته :

يعتبر الماء من أكثر المكونات الخلوية وفرة، ويعمل كمحيط مناسب للمركبات الموجودة في الخلية، ويلعب دوراً رئيسياً في ارتباط خلايا الكائنات الحية، ويتصرف كمذيب رئيسي للبروتينات والسكريات، وتقرر الأواصر الهيدروجينية أغلب فعاليات الحياتية، ويشكل حوالي 70% من الوزن الكلي لجميع الكائنات الحية، أما في جسم الإنسان فيكون 45 - 60% من وزنه. والماء موجود بصورة متوازنة بحالتين :

أ - الماء المرتبط.

ب - الماء الحر.

يستعمل الماء الحر لنقل كافة الأملاح والأيونات، أما الماء المرتبط فيتصل بأنواع من المركبات الحياتية كالبروتينات والأحماض النووية.

يقوم الماء بوظائف عديدة تتضمن :

1 - التنظيم الحراري للجسم.

2 - نقل العديد من المكونات الغذائية.

3 - اتصاف الماء بالفعالية التأينية.

ويصبح له تركيب قطبي كهربائي؛ لذا يستفاد منه كمذيب تعتمد عليه الكثير من فعاليات الجسم الكيميائية والفيزيائية.

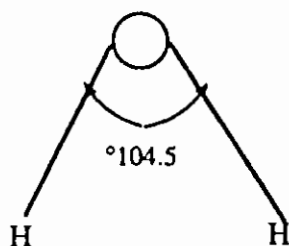
صفات الماء الهامة :

للماء عدد من الصفات الفيزيائية تعود لخواصه القطبية تتضمن : درجة غليان عالية، وحرارة كامنة للتبخّر مرتفعة، حيث تميل ذرة الأوكسجين لسحب الإلكترونات من ذرتي الهيدروجين تاركة شحنة موجبة حول البروتونات، ونتيجة لذلك تتصرف جزيئات الماء كجزيئات لها قطبين، أحدهما سالب جهة الأوكسجين، والآخر موجب جهة الهيدروجين.

إن ارتفاع درجة غليان الماء، وارتفاع درجة انصهار الثلج، وارتفاع الحرارة الكامنة يفسر وجود روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء، إلا أن هذه الرابطة ضعيفة تقدر بحوالي 4.5 كيلو كالوري/الجزيئة، وتقدر الطاقة اللازمة لتكسير كل رابطة هيدروجينية (4 - 10) كيلو كالوري/الجزيئة.

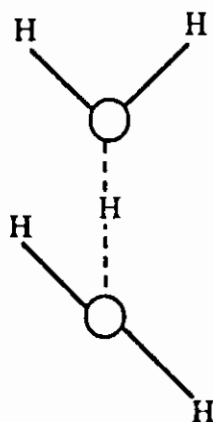
التركيب البنائي للماء :

تقدر الزاوية للآصرة بين الاوكسجين وذرتي الهيدروجين بـ 104.5° (H - O - H).
علمًا بأن ذرتي الهيدروجين تحملان شحنة موجبة جزئياً، ويحمل الاوكسجين شحنة سالبة جزئية محدثاً بذلك حالة ثنائية الاقطاب :



وترتبط ذرات الهيدروجين ذات الشحنة الموجبة في جزيئة الماء بذرة الاوكسجين ذات الشحنة السالبة بجزيئة الماء الاخرى مكونة بذلك آصرة ضعيفة بينهما.

١ - الآصرة الهيدروجينية وكما موضح بالخطوط المقطعة بين جزيئتين من الماء :

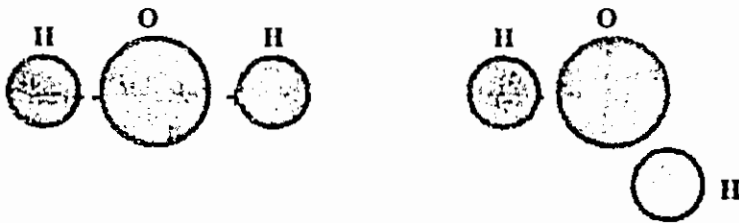


يتضح من أعلاه أن ذرة الاوكسجين ربما ترتبط بأربع من ذرات الهيدروجين

مكونة بذلك شكلاً رباعي السطوح يحيط بالأكسجين (الشكل 3 - 1)، وأن الآصرة الهيدروجينية التي تتكون حول ذرة الأكسجين بين جزيئات الماء في الحالة السائلة (الشكل 3 - 2)، تكون مسؤولة جزئياً عن ارتفاع حرارة التبخر للماء وكذلك الشد السطحي.

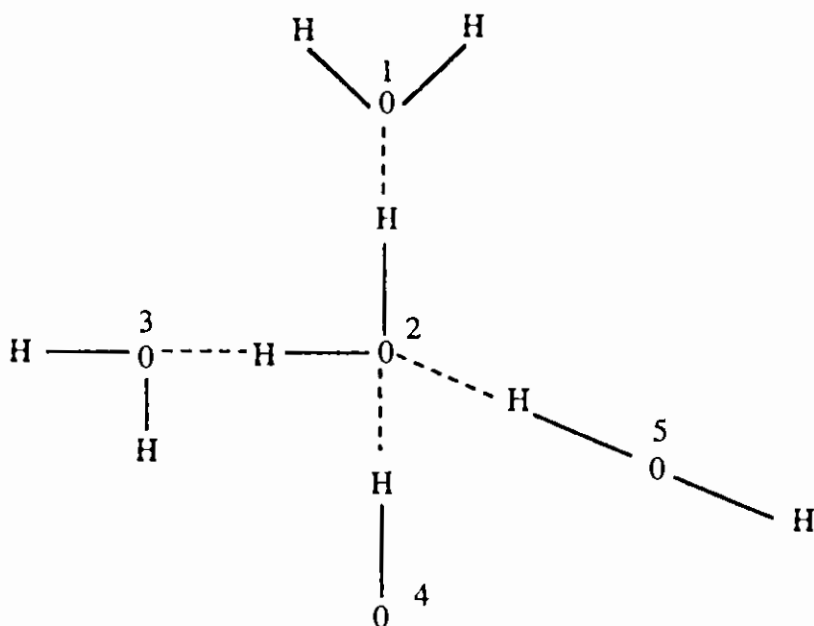
يتصف الماء في الحالة الصلبة بكون تركيبه البنائي بشكل رباعي السطوح يتميز بأن أصرته الهيدروجينية تساهم في تركيبه البلوري، ويتكسر بعض من هذه الأواصر عند تحول الثلج إلى الماء. ومن المعروف أن كل آصرة هيدروجينية تكون ضعيفة نسبياً، إلا أن وجود أعداد كبيرة من الأواصر الهيدروجينية بين الماء السائل تساهم في ثبوتية الماء وحتى في درجة حرارة 100 مئوية، إضافة إلى ذلك يستطيع الماء أن يتأصر هيدروجينياً إلى مختلف التراكيب البنائية الكيميائية عند توفر الأكسجين أو النتروجين ذي السالبة الكهربائية (الشكل 3 - 1).

تقوم الأيونات بالانجذاب نحو جزيئات الماء، وبالتالي تتمزق شبكية الماء ويتم فيها ترتيب جزيئات الماء نفسها حول الأيون الموجب. وتكون جزيئات الماء كرات أمامه في داخلها أيونات سالبة أو موجبة، وبسبب عدم القدرة على تكوين كرات أمامه حول مجاميعها الأيونية، فإن العديد من الجزيئات الكبيرة مثل البروتينات لا تذوب في الماء.



الشكل (3 - 1)

ب - الآصرة الهيدروجينية في الشكل رباعي السطوح لخمسة جزيئات من الماء، حيث تكون الجزيئات 1، 2، 3، في مستوى الصفحة و 4 أسفلها و 5 فوقها :

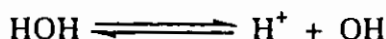


الشكل (2 - 3)

Dissociation of Water

تفكك الماء

يمكن أن تتفكك جزيئية الماء بدرجة ضعيفة جداً، ويتضح ذلك من دراسة التوصيل الكهربائي لها ووفق ما يلي :

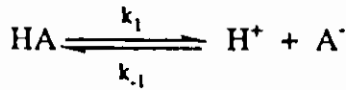


حيث يلتحم فيها البروتون مع الاوكسجين مكوناً ما يسمى بأيون الهيدرونيوم (H_3O^+) في درجة حرارة 25 م، وتكون قيمة الـ Keq صغيرة جداً بـ (1.8×10^{-16}).

Equilibrium constants

ثوابت التوازن

من المعروف أن هناك العديد من التفاعلات ذات اتجاه عكسي، ولا تتجه نحو التكامل بل تصل إلى التوازن. ففي التوازن تكون محصلة السرعة صفراً لأن السرعة المطلقة بالاتجاه الأمامي تساوي بالضبط السرعة المطلقة بالاتجاه العكسي، وأن موقع التوازن يوضح بواسطة ثابت التوازن "equilibrium constant" (Keq). فمثلاً لو أخذنا بنظر الاعتبار حامضاً ضعيفاً مثل :



فالسرعـة الامامية تتناسب طردياً مع تركيز HA :

$$V_f \propto (HA) \quad \text{أو :}$$

$$V_f = K_1 (HA)$$

حيث K_1 = الثابت التناسبي (proportionnality constant) يسمى بثابت معدل السرعة وبالأخص ثابت معدل سرعة الرتبة الأولى لأن V_f يتناسب مع تركيز مادة منفردة مرفوعة إلى القوة واحد.

أما السرعة العكسية V_r فتتناسب مع تركيز A^- و H^+ ، لذا، وبالتالي مع تراكيز النواتج (المنتوج) لتراكيز كل من A^- و H^+ :

$$V_r \propto [H^+] \quad \text{و} \quad V_r \propto [A^-]$$

$$V_r \propto (H^+) (A^-)$$

$$V_r = K_{-1} (H^+) (A^-) \quad \text{و}$$

حيث K_{-1} ثابت معدل سرعة الرتبة الثانية، لذا فمضاعفة (H^+) تؤدي إلى مضاعفة V_r وكذلك مضاعفة (A^-) تؤدي إلى الحصول على ضعف السرعة V_r ، أما عند مضاعفة كل من (H^+) و (A^-) فتزيد V_r أربع مرات. ففي التوازن :

$$V_f = V_r$$

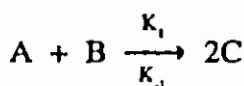
$$K_1 (HA) = K_{-1} (H^+) (A^-) \quad \text{أو}$$

$$K_{-1} = \frac{(H^+) (A^-)}{(HA)} \quad \text{أو}$$

وأن نسبة $\frac{K_1}{K_{-1}}$ نفسها ثابتة وتعرف بـ K_{eq} :

$$K_{eq} = \frac{(H^+) (A^-)}{(HA)}$$

ففي هذه الحالة الخاصة، فإن K_{eq} عبارة عن ثابت تفكك الحامض ويسمى K_a .



وعندما يكون التفاعل

$$V_f = K_1 (A) (B)$$

لذا

$$V_r = K_{-1} (C) (C_2)$$

$$= K_{-1} (C)^2$$

$$K_{eq} = \frac{(C)^2}{(A) (B)}$$

و

وإن أبعاد K_{eq} تعتمد على عدد مكونات النظام التفاعلي.

وإن تراكيز مكونات التفاعل لا يعمل بها بل نشاطاتها (activities) إذ التراكيز الظاهرية أو المؤثرة. وعادة يفترض أن $\gamma = 1$ أي إن النشاط مكافئ إلى التركيز المولاري. وإن هذه الفرضية مقبولة للمحاليل المائية المخففة للأيونات أحادية وثنائية التكافؤ والتي تستخدم في الدراسات الكيميائية الحياتية.

3-2 الأحماض والقواعد

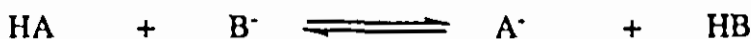
تعتبر دراسة كيمياء الأحماض والقواعد ضرورية إذا كان الغرض منها توصيف الجزيئات الحياتية، حيث إن العديد من المركبات الوسطية ذات الوزن الجزيئي الواطئ وكذلك الجزيئات العيانية المكونة للخلايا الحية، هي أحماض وقواعد لها القدرة على التآين.

تعتبر الشحنات الكهربائية على هذه الجزيئات عوامل مهمة في معرفة معدل سرعة التفاعلات الإنزيمية، وكذلك الترتيب الفراغي (conformation) واستقرارية البروتينات والالتحامات التي تحصل بين الجزيئات العيانية مع بعضها الآخر ومع الأيونات الصغيرة، وكذلك الطرق التقنية التحليلية والتقنية المستعملة في المختبر.

Bronsted Concept

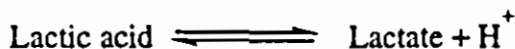
مفهوم برونستيد

إن الطريقة المفيدة لمناقشة الأحماض والقواعد في الكيمياء الحياتية العامة هي لتعريف الحامض الذي هو عبارة عن مادة تهب البروتون والقاعدة هي التي تتقبل البروتونات. ويعود هذا المفهوم إلى برونستيد فعندما يخسر حامض برونستيد البروتون تتكون قاعدة برونستيد، ويطلق على الحامض الأصلي والقاعدة المتولدة بزواج - الحامض المرافق - القاعدة المرافقة. فالمادة التي تتقبل البروتون تكون قاعدة برونستيد مختلفة، وباستلام البروتون يتكون حامض برونستيد آخر. لذا ففي كل تآين للحامض أو القاعدة ينتج زوجان من الحامض المرافق - القاعدة المرافقة.



حامض مرافق قاعدة مرافقة قاعدة مرافقة حامض مرافق

يعتبر تعريف برونستيد أكثر التعاريف المناسبة في الأنشطة الحياتية، فعند إذابة الحامض العضوي، مثلاً حامض اللاكتيك، في الماء يتفكك هذا الحامض جزئياً مكوناً حالة توازن بين الحامض والايون السالب (اللاكتيت) والبروتون وكما يلي :



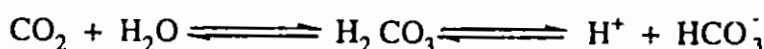
فالحامض يعتبر ضعيفاً والايون السالب يتصرف كقاعدة لاستلامه البروتون، فايون الامونيوم (جذر الامونيوم NH_4^+) عبارة عن حامض يستطيع ان يتفكك إلى الامونيا والـ (H^+)، أما حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك فهما حامضان قويان لانهما يتفككان كلياً.

أما الـ PO_4^{3-} فهي قاعدة، إلا أن كل من الـ H_2PO_4^- والـ HPO_4^{2-} فهما إما قاعدة أو حامضاً، ويعتمد ذلك على قدرة المجموعة الفوسفاتية في استلام أو وهب الالكترون. ويمكن تصور قدرة الحامض المرافق على التفكك وفقاً لقيمة الـ K_{eq} . القيمة الصغيرة أقل قدرة لإعطاء البروتون، وبالتالي يصبح حامضاً ضعيفاً، أما عندما تكون قيمة الـ K_{eq} كبيرة فالمليل لأن يتفكك إلى بروتون يكون كبيراً أيضاً وبالتالي يكون الحامض قوياً. ويمكن التعبير عن الـ K_{eq} بصيغة الـ PK وفق ما يلي :

$$pK = \log \frac{1}{K_{eq}}$$

فعندما يكون الـ K_{eq} صغيراً تصبح الـ PK كبيرة.

ومن الأحماض الضعيفة حامض الكربونيك الذي يلاحظ عند إذابة ثاني أوكسيد الكربون في الماء وفق التفاعل التالي :



حيث يكون الـ H_2CO_3 في حالة توازن مع الـ CO_2 المذاب. وفي النظام المائي الذي يتلامس مع الطور الهوائي يكون الـ CO_2 المذاب بحالة توازن أيضاً مع الـ CO_2 في الطور الهوائي، وإن أي تغير في مكونات الطور المائي يسبب تحولاً في كلتا الحالتين من التوازن، فعند زيادة الـ CO_2 يؤدي ذلك إلى زيادة في كمية الـ H_2CO_3 وبالتالي يتحول التوازن إلى صالح التفكك وبزيادة في كمية الـ H^+ :

$$K_{eq} = \frac{(H^+) (HCO_3^-)}{(H_2CO_3 + CO_2)}$$

إن كمية الـ H_2CO_3 الفعلية غير المتفككة أقل من $1/200$ من الـ CO_2 ، لذا تحذف من الحساب. ومن المتعارف عليه أن يشار إلى الـ CO_2 المذاب كحامض مقترن وبذلك تعتبر المعادلة كما في التالي :

$$K_{eq} = \frac{(H^+) (HCO_3^-)}{(CO_2)}$$

Buffer solutions

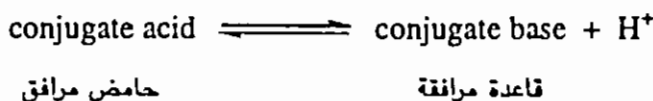
3 - 3 المحاليل المنظمة (الدارنات)

المحلول المنظم هو المحلول الذي يقاوم التغير في أسه الهيدروجيني عند إضافة الحامض أو القاعدة، ويتكون من حامض ضعيف مع أحد أملاحه أو من قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحها، مثلاً حامض الخليك وخلات الصوديوم يكونان معاً محلولاً منظماً، كما إن حامض الكربونيك وبيكربونات الصوديوم في محلول مائي يكونان محلولاً منظماً آخر.

نجد من معادلة هندرسون - هاسلباش أن الأس الهيدروجيني للمحلول المنظم يعتمد على عاملين، أولهما قيمة الـ pK_a والثاني النسبة بين تركيز الملح إلى تركيز الحامض :

$$pH = pK_a + \log \frac{(\text{salt})}{(\text{acid})}$$

إن التغير في تركيز أي من المكونات في تفاعل التوازن يعني بالضرورة تغيراً في كل مكون، فزيادة الـ H^+ تؤدي إلى نقصان في تركيز القاعدة المرافقة مع زيادة مكافئة للحامض المرافق. ويمكن التعبير عن هذه العلاقة بإعادة تنظيم معادلة التوازن كما موضح في التفكك التالي :



$$K_{eq} = \frac{(H^+) (\text{conjugate base})}{(\text{conjugate acid})}$$

وبإعادة تنظيم المعادلة نحصل على :

$$\log \frac{1}{(H^+)} = \log \frac{1}{K_{eq}} + \log \frac{(\text{conjugate base})}{(\text{conjugate acid})}$$

$$pH = \log \frac{1}{(H^+)} \quad \text{ونظراً لكون}$$

$$pK^* = \log \frac{1}{K_{eq}} \quad \text{و}$$

تصبح المعادلة عندئذ

$$pH = pK^* + \log \frac{(\text{conjugate base})}{(\text{conjugate acid})}$$

3- 1- 3 ما هو الداريء وكيف يعمل

إن داريء الاس الهيدروجيني هو المادة أو خليط من المواد التي تسمح للمحلول ليقاوم التغيرات الكبيرة في الاس الهيدروجيني - فعند إضافة الكميات الصغيرة للـ H^+ أو الـ OH^- ، لذا فالداريء يساعد للحفاظ على أس هيدروجيني ثابت بصورة تقريبية عند إضافة كميات صغيرة من الـ H^+ أو OH^- في المحلول.

تحتوي خلائط الداريء المعروفة على مادتين هما : الحامض المرافق، والقاعدة المرافقة وإن الداريء الحامضي يحتوي على حامض ضعيف وملحها (القاعدة المرافقة). ويحتوي الداريء القاعدي على قاعدة ضعيفة وملحها (الحامض المرافق). وعند جمعها، أي الحامض المرافق والقاعدة المرافقة يمكن مقاومة التغيرات الكبيرة بالاس الهيدروجيني جزئياً بواسطة امتصاص الأيونات المضافة H^+ و OH^- إلى النظام هذا. وعند إضافة أيونات الـ H^+ إلى المحلول الداريء، تتفاعل جزئياً مع القاعدة المرافقة الموجودة لتكون الحامض المرافق. لذا تزال بعض أيونات الـ H^+ وعند إضافة الـ OH^- إلى المحلول الداريء، تتفاعل جزئياً مع الحامض المرافق الموجودة لتكون الماء والقاعدة المرافقة. لذا تزال بعض من أيونات الـ OH^- . يتغير الاس الهيدروجيني في المحاليل الدرائة عند إضافة أيونات H^+ و OH^- . ومع هذا، فإن التغير يكون قليلاً جداً عما في الحالة التي لا يوجد فيها محلول داريء.

تعتمد كمية التغير على قوة الداريء، ونسبة :

$$\frac{(H^+)}{(HA)}$$

وعند اختبار منحنى التسحيح نلاحظ أن التغير في الاس الهيدروجيني في منطقة الـ pKa يكون قليلاً جداً عند إضافة الـ OH^- . لذا فإن $(HA + A^+)$ توفر عملاً دارئاً جيداً عند الاس الهيدروجيني 7. وأن هذا الحامض الضعيف مع ملحه يعتبر دارئاً جيداً عند الاس الهيدروجيني 7، لذا فعند تحضير محلول دارئه عند الاس الهيدروجيني 7 فنستعمل عندئذ حامضاً ضعيفاً يكون pKa فيه قريباً من الـ 7.

3 - 3 - 2 ملامح معادلة هندرسون - هاسلباش

Henderson - Hasselbalch Equation

يمكن اشتقاق العلاقة التي تربط :

أ - K_a للحامض الضعيف، والأس الهيدروجيني للمحلول المتكون من حامض ضعيف.

أو

ب - K_b للقاعدة الضعيفة والـ pOH للمحلول المتكون من قاعدة ضعيفة.

$$K_a = \frac{(H^+) (A^-)}{(HA)} \quad 1 -$$

وعند إعادة تنظيم المعادلة نحصل على :

$$(H^+) = K_a \frac{(HA)}{(A^-)}$$

وعند أخذ اللوغاريتم لكلا الجانبين :

$$\log (H^+) = \log K_a + \log \frac{(HA)}{(A^-)}$$

وعند ضرب الجانبين بـ -1

$$\log (H^+) = \log K_a + \log \frac{(HA)}{(A^-)}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{(HA)}{(A^-)}$$

$$K_b = \frac{(M^+) (OH^-)}{(MOH)}$$

$$(OH^-) = K_b \frac{(MOH)}{(M^+)}$$

$$\log (\text{OH}^-) = \log k_b + \log \frac{(\text{MOH})}{(\text{M}^+)}$$

$$\log (\text{OH}^-) = \log k_b - \log \frac{(\text{MOH})}{(\text{M}^+)}$$

$$\text{pOH} = \text{p}k_b - \log \frac{(\text{MOH})}{(\text{M}^+)}$$

$$\text{pOH} = \text{p}k_b + \log \frac{(\text{M}^+)}{(\text{MOH})}$$

$$k_b = \frac{(\text{R}-\text{NH}_3^+) (\text{OH}^-)}{(\text{R}-\text{NH}_2)}$$

$$(\text{OH}^-) = k_b \frac{(\text{R}-\text{NH}_2)}{(\text{R}-\text{NH}_3^+)}$$

$$-\log (\text{OH}^-) = \log k_b - \log \frac{(\text{R}-\text{NH}_2)}{(\text{R}-\text{NH}_3^+)}$$

$$\text{pOH} = \text{p}k_b + \log \frac{(\text{R}-\text{NH}_3^+)}{(\text{R}-\text{NH}_2)}$$

ويلاحظ أنه عندما تكون تراكيز الحامض المرافق والقاعدة المرافقة متساوية فإن:

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

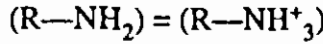
$$\text{pOH} = \text{p}K_b \quad \text{و}$$

ويمكن ملاحظة نفس العلاقة من التعابير K_a و K_b وعندما يكون :

$$(\text{A}^-) = (\text{HA})$$

$$(\text{H}^+) = K_a$$

وعندما يكون :



$$(OH^-) = Kb$$

وحسب ما جاء في المعادلات السابقة، فالأس الهيدروجيني للمحلول الذي يحتوي على HA و A^- مستقل عن التركيز، ويعتمد الأس الهيدروجيني على نسبة القاعدة المرافقة إلى الحامض المرافق.

3-3-3 تغير الأس الهيدروجيني في الداريء PH Change in buffer

يستعمل الداريء بصورة عامة للحفاظ على أس هيدروجيني ثابت نسبياً خلال مجرى التفاعل الذي يولد أو يستعمل أيونات H^+ . من المعروف أن قدرة الداريء للحفاظ على أس هيدروجيني ثابت أو قريب منه تزداد بزيادة تركيز الداريء ومع هذا، فمن غير الممكن بصورة دائمية استعمال داريء مركز نسبياً حيث إن الإنزيم، النسيج، أو الخلايا تحت الاختبار ربما تصبح حساسة إلى القوة الأيونية المرتفعة أو إن الاختبار يتطلب بأن ينتظم الأس الهيدروجيني بصورة سهلة إلى قيمة عالية أو منخفضة في نهاية التفاعل، لذا فالحالة الوسط هي المطلوبة. حيث يتم اختبار التركيز والأس الهيدروجيني للداريء بحيث يكون الأس الهيدروجيني ثابتاً أو قريباً منه بدون حصول تعقيدات تسببها القوة الأيونية المرتفعة.

سعة الداريء Buffer Capacity

نظرياً وعلمياً :

يشار إلى قدرة الداريء لمقاومة التغير في الأس الهيدروجيني بسعة الداريء ويمكن تعريف سعة الداريء بطريقتين :

1 - عدد المولات بالتر من الـ H^+ أو OH^- المطلوبة لتسبب تغيراً معيناً في الأس الهيدروجيني. أو :

2 - التغير في الأس الهيدروجيني الذي يحدث عند إضافة كمية معينة من الـ H^+ أو الـ OH^- (مثال : مول / اللتر).

في أي نقطة وباستعمال معادلة هندرسون - هاسلباش نحصل على :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pka} + \log \frac{(\text{A}^-)}{(\text{HA})} \\ &= \text{pka} + \text{Log } (\text{A}^-) - \text{Log } (\text{HA}) \\ &= \text{pka} + \text{Log } (\text{A}^-) - \text{Log } [(\text{C}) - (\text{A}^-)] \\ &= \text{pka} + \frac{\ln (\text{A}^-)}{2.3} - \frac{\ln [(\text{C}) - (\text{A}^-)]}{2.3} \end{aligned}$$

حيث :

$\text{C} = \text{التركيز الكلي لمكونات الداريء}$

$$(\text{HA}) + (\text{A}^-) =$$

وبالتفاضل بالنسبة إلى (A^-)

$$\begin{aligned} \frac{d \text{pH}}{d (\text{A}^-)} &= \frac{1}{2.3 (\text{A}^-)} + \frac{1}{2.3 [(\text{C}) - (\text{A}^-)]} \\ &= \frac{(\text{C})}{2.3 (\text{A}^-) [(\text{C}) - (\text{A}^-)]} \end{aligned}$$

$d (\text{A}^-)$ هو نفس الـ $d (\text{H}^+)$ أو $d (\text{OH}^-)$ لأن كل مول من الـ H^+ المضافة يؤدي إلى استعمال A^- وكل مول من OH^- المضافة يتكون مول من الـ A^- .
وعند التعويض والقلب :

$$\begin{aligned} \frac{d (\text{H}^+)}{d \text{pH}} &= \frac{d (\text{OH}^-)}{d \text{pH}} \\ &= \frac{2.3 (\text{A}^-) [(\text{C}) - (\text{A}^-)]}{(\text{C})} = \text{B} \end{aligned}$$

$$= \frac{2.3 [(A^-) (HA)]}{(A^-) + (HA)}$$

وفي حالة التعويض الآخر من التعبير لـ K_a ينتج :

$$= \frac{2.3 k_a (H^+) (C)}{[(k_a + (H^+)^2)]} \quad \text{أو}$$

$$= 0.575 (C)$$

حيث $(H^+) =$ تركيز أيون الهيدروجين في الدارىء.

يلاحظ أن β يزداد عند زيادة تركيز الدارىء، ويبدو أن 0.25 مول من الدارىء يقاوم التسخير في الاس الهيدروجيني أفضل من 0.01 من الدارىء، ويلاحظ أيضاً (بواسطة الحساب أو التجربة والخطأ) أن β يكون في حالته العظمى عندما يكون :

$$(HA) = (A^-)$$

$$K_a = (H^+) \quad \text{أو}$$

أي أن الميل لمنحنى التسحيح بدرجة الدنيا عندما يكون :

$$pK_a = pH$$

أيضاً عندما يكون $K_a = (H^+)$

$$2.3 (H^+)^2 (C) / 2 (H^+)^2 = B$$

$$2.3 (H^+)^2 (C) / 4 (H^+)^2 =$$

$$0.575 (C) = B \quad \text{أو}$$

ونظراً لكون P ذات علاقة بميل منحنى التسحيح في نقطة واحدة، فقيمتها هي نفسها في حالة إضافة H^+ أو OH^- إلى الدارىء، أما التعريف العملي لسعة الدارىء فهي عدد مولات الـ H^+ الذي يجب إضافته إلى لتر واحد من الدارىء من أجل تقليل الاس الهيدروجيني بدرجة واحدة، وكذلك عدد مولات الـ H^+ التي يجب إضافتها إلى لتر واحد من الدارىء من أجل زيادة الاس الهيدروجيني بدرجة واحدة.

ويلاحظ أن التفاعلات الكيميائية الحياتية من النادر أن تولد أيونات الـ OH^- ومع هذا، فهناك تفاعلات عديدة تستهلك أيونات من الـ H^+ ، وأن استعمال n من المولات/التر من أيونات الهيدروجين خلال التفاعل له نفس التأثير على الدارىء عند إضافة n مولات من أيونات الـ OH^- /التر.

Acetate Buffer

مكونات دارىء الخلّات

يحتوي دارىء الخلّات على حامض الخليك غير المتأين (HOAc) كحامض مرافق وأيونات الخلّات (OAc^-) كقاعدة مرافقة والآخرى يمكن توفيرها بصورة مباشرة بواسطة NaOAc ، KOAc، أو بواسطة تعادل جزء من HOAc مع الـ KOH أو الـ NaOH.

ففي المحلول الذي يحتوي على الحامض الضعيف مثل HOAc، هناك متطلبات معينة يجب أخذها بنظر الاعتبار ومنها :

$$\text{ثابت } k_a = \frac{(\text{H}^+) (\text{OAc}^-)}{(\text{HOAc})}$$

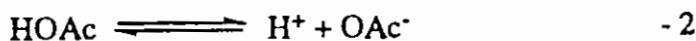
فالتغير في أي واحد من المكونات الثلاثة هذه يسبب تغيراً في المكونين الآخرين تناسبياً بحيث تصبح ثابتة أيضاً.

$$k_a = \frac{(\text{H}^+) (\text{OAc}^-)}{(\text{HOAc})}$$

فمثلاً عند إضافة أيونات الـ OH^- إلى المحلول، تتفاعل مع أيونات الـ H^+ الموجودة لتكون الماء (H_2O).

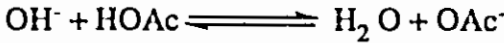


يحدث النقصان في الـ H^+ اضطراباً في التوازن في الحال وبالتالي تفكك كمية أكبر من HOAc لإعادة ظروف التوازن.

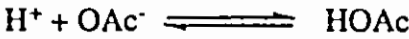


فالنتيجة النهائية (وكذلك مجموع التفاعلات أو 2) توصف وكان أيونات الـ OH^- قد أضيفت بصورة مباشرة إلى الحامض المرافق لدارىء الخلّات ليكون الـ H_2O

مع قاعدة مرافقة (OAc^-) ولكن بكمية اكبر :



وتحدث هذه التفاعلات بالحال وبنفس الصيغة، فعند إضافة أيونات الـ H^+ يتغير التوازن وتتفاعل القاعدة المرافقة (OAc^-) مع بعض الـ H^+ الزائدة لتكون HOAc غير المتأين.



والجدير بالذكر والتأكيد عليه أن أيونات OH^- أو الـ H^+ الزائدة لا تتعادل بصورة كاملة بواسطة الداريء، أي إن الأس الهيدروجيني لا يبقى ثابتاً بصورة مطلقة عند إضافة الـ H^+ أو OH^- .

3 - 3 - 4 المحاليل المنظمة الفسيولوجية

لسوائل الجسم الداخلية بيئة ثابتة تعيش فيها الخلايا وتنجز وظائفها المختلفة دون التعرض إلى خطر عدم ثبات هذه الظروف، فمثلاً الأس الهيدروجيني للدم يجب أن يبقى ثابتاً ضمن حدود 7.35 - 7.45.

يحافظ الجسم عادة على ثبات الأس الهيدروجيني للدم بواسطة محاليله المنظمة وتشمل :

أ - البيكربونات HCO_3^- NaHCO_3

ب - الفوسفات H_2PO_4^- HPO_4^{2-}

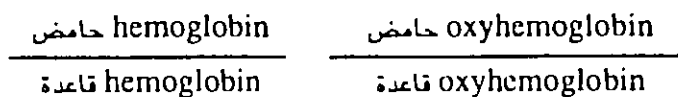
ج - بروتينات البلازما/البومينات/كوبيلينات

د - الهيموغلوبين (Hb)، HHb ، NaHb

تعتبر الكربونات والالبومينات والكوبيلينات منظمات بلازمية مهمة، بينما الهيموغلوبين ومعظم الفوسفات يوجد في الكريات الحمراء، حيث إن للأصرة قوة منظمة، كما إن البيكربونات والفوسفات والبروتينات أنظمة في السائل خارج الخلية :

H_2CO_3	H_2PO_4 (قاعدة)	Plasma protein حامض	بروتين البلازما
HCO_3^-	HPO_4 (قاعدة)	Plasma protein قاعدة	بروتين البلازما

نجد في خلايا الدم الحمراء نوعين من المواد المنظمة، البيكربونات والفوسفات مع اثنين من المواد الهيموغلوبينية المنظمة :

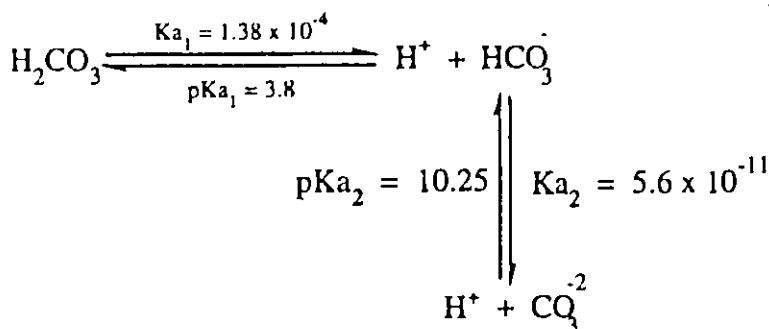


Bold Buffers

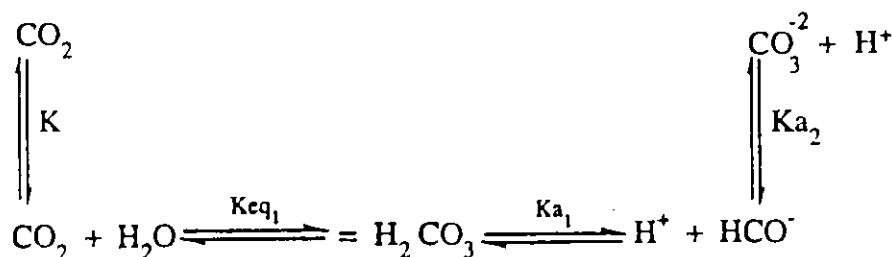
دارثات الدم

نظام $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$

يعتبر هذا النظام أحد نظامين دارئين في الدم. يتأين حامض الكربونيك لحامض ثنائي البروتون ضعيف .



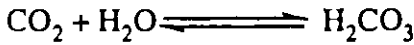
إن معظم الحامض المرافق المذاب في الدم والساييتوبلازم يوجد بشكل CO_2 و H_2CO_3 . وإن CO_2 المذاب يكون في حالة توازن مع الـ CO_2 في الوجه الغازي :



إن التوازن بين CO_2 (الغاز) و CO_2 (المذاب) :

$$(CO_2) \text{ المذاب} = K (PCO_2)$$

حيث إن تركيز الـ CO_2 المذاب يتناسب بصورة مباشرة مع الضغط الجزئي للـ CO_2 في الوجه الغازي. ففي درجة الحرارة 37 مئوية والقوة الأيونية 0.15 و $k = 3.11 \times 10^{-5}$ ، عندما يكون الـ PCO_2 يعبر عنه بشكل مم زئبق. إن ثابت التوازن للتفاعل الثاني يساوي 5×10^{-3} .



$$k_{eq_1} = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{[\text{CO}_2]_{\text{المذاب}}} = 5 \times 10^{-5}$$

لذا من ثابت التوازن الكلي بين الـ CO_2 و $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ يوضح بواسطة :

$$k_{a_1} = \frac{(\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)} = k_{eq_1} \times k_{a_1}$$

$$= (5 \times 10^{-3}) (1.58 \times 10^{-4}) = 7.9 \times 10^{-7}$$

و

$$\text{pKa} = 6.1$$

ويمكن كتابة العلاقة كما يلي :

$$k_{a_1} = \frac{(\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-)}{(3.01 \times 10^{-5}) \text{Pco}_2} = 7.9 \times 10^{-7}$$

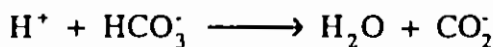
وفي أي أس هيدروجيني :

$$\text{pH} = 6.1 + \text{Log} \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)}$$

$$\text{pH} = 6.1 + \text{Log} \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(3.01 \times 10^{-5}) \text{Pco}_2}$$

ولجميع الأغراض العملية، فدارىء البيكاربونات يمكن اعتباره متكوناً من HCC_3 (القاعدة المرافقة)، والـ CO_2 المذاب (الحامض المرافق).

يحافظ الاس الهيدروجيني في الدم على قيمة 7.4 حيث أن تركيز الـ CO_2 المذاب يحافظ على ثبوته وبزيادة الـ CO_2 الذي يتولد بواسطة



يطرد بواسطة الرئتين وبالعكس فالداريء المستعمل في المختبر يعتبر نظاماً مغلقاً فتركيز الحامض المرافق يزداد عندما يتفاعل الـ H^+ مع القاعدة المرافقة.

تعتبر البيكربونات من المواد المنظمة المهمة في التوازن الحامضي القاعدي وهي على علاقة وثيقة بالإنتاج الثابت لثاني أكسيد الكربون (CO_2)، وحامض الكربونيك (H_2CO_3)، والبيكربونات (HCO_3^-)، وبتفاعلات الهيموغلوبين والأكسي - هيموغلوبين في خلايا الدم الحمراء، وبالتحكم في تركيز حامض الكربونيك في التنفس. وتحت الظروف العادية للأس الهيدروجيني للدم (pH 7.4)، فإن المعادلة للمحلول المنظم للبيكربونات في الدم تكون كما يلي (حيث إن تركيز البيكربونات 27 ملي مكافئ في اللتر وتركيز حامض الكربونيك 1.35 ملي مكافئ في اللتر)

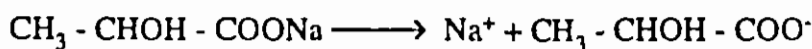
$$\begin{aligned} 7.4 &= 6.1 + \log \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \\ &= 6.1 + \log \frac{27}{1.35} \\ &= 6.1 + \log \frac{20}{1} \end{aligned}$$

3- 4 الشوارد (الالكتروليتات) Electrolytes

وهي المواد التي تتفكك إلى أيون موجب (كاتيون) وأيون سالب (انيون)، ويمكن منع هذه الأيونات من الالتحام مع بعضها جزئياً بواسطة الالتحام مع جزيئات الماء، وتسمى السكريات والكحولات التي تذوب في الماء ولكنها لا تحمل الشحنة بـ اللاالكتروليتات non-electrolytes. وعندما تذوب أملاح الفلزات القلوية (alkali metals) مثل (Li, Na, K... الخ) في الماء وبتركيزات منخفضة تتفكك بصورة كاملة، وعندما تكون تراكيزها مرتفعة تزداد احتمالية الالتحام بين الأيون الموجب والسالب،

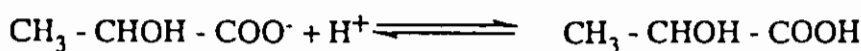
وفي الأنظمة الحياتية التي تتصف بتركيز واطئة من هذه الفلزات عن المنطقة يتم تفككها وبصورة كاملة.

أما أملاح الأحماض العضوية مثل لكتيت الصوديوم فيتم تفككها بصورة كاملة أيضاً عند إذابتها في الماء، فالانيون الذي يتكون بتفاعل وبدرجة محدودة مع البروتون لتكوين الحامض غير المتفكك :



لاكتيت الصوديوم

أيون اللاكتيت



أيون اللاكتيت

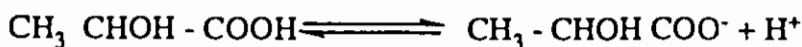
حامض اللاكتيك

وهناك العديد من الأحماض التي لا تتفك بصورة كاملة عندما تذوب في الماء بل تكون حالة توازن بين المركب غير المتفكك واثنين أو أكثر من الأيونات فمثلاً يتفكك حامض اللاكتيك جزئياً إلى أيون اللاكتيت السالب.



وبسبب التفكك الجزئي لهذه المركبات فإنها تسمى بالالكتروليتات الضعيفة.

هناك العديد من الأحماض التي لا تتفك بصورة كاملة عندما تذوب في الماء بل تؤسس حالة توازن بين المركب المتفكك واثنين أو أكثر من الأيونات، فمثلاً يتفكك حامض اللاكتيك جزئياً إلى أيون اللاكتيت السالب و H^+ وفق ما يلي :



وبسبب التفكك الجزئي لهذه المركبات فإنها تسمى بالالكتروليتات الضعيفة.

يمكن قياس مختلف تراكيز الأنواع الأيونية للالكتروليتات الضعيفة بواسطة معادلة التوازن التالية :

$$K_{eq} = \frac{(\text{H}^+) (\text{A}^-)}{(\text{HA})}$$

حيث A⁻ تمثل الأيون السالب المتفكك، و [] تركيز النوع الأيوني بمول/التر ويفضل عادة استعمال الفعالية بدلاً من التركيز في معادلة التوازن، إلا أن معظم

المركبات ذات العلاقة بالكيميائي الحيوي توجد بتركيزات واطئة تقترب فيها قيمة الفعالية من التركيز و keq يمثل ثابت التوازن الظاهري.

توجد الايونات الرئيسية في سوائل الجسم بشكلين: موجبة مثل Mg^{+2} و Ca^{+2} و Na^+ و K^+ والايونات السالبة مثل HCO_3^- و $H_2PO_4^-$ و SO_4^{2-} وتقوم هذه الايونات بتوفير التوازن الايوني للتأثيرات العصبية الداخلية والعضلية وفعالية الانسجة والذي يتناسب طردياً مع تركيز K^+ و Na^+ وعكسياً مع تركيز H^+ و Ca^{+2} والـ Mg^{+2} حيث مثلاً أن تركيز K^+ يعمل على تعطيل تقلص عضلات القلب، كما تعمل الالكترونولتيات هذه كأجزاء فعالة في توازن الضغط الازموزي وتوفر نظام متقن للدارئات. يوجد الصوديوم في بلازما الدم وقليل جداً منه في خلايا الدم الحمراء، ويعتبر الأيون الرئيسي في السائل الخارجي، ويزداد مستواه عن الحد الطبيعي في حالات الضغط الدموي العالي والإغماء الناتجة عن مرض السكر كما إن الجفاف الشديد يسبب خسارة في كميات كبيرة من الماء مؤدياً إلى الزيادة في تركيز الصوديوم بينما تزداد قيم البوتاسيوم في مرض اديسون وأمراض الكلى المتقدمة، وغزارة وشحة البول الحادة وتوقف وانسداد في المجاري البولية، وحالات الشلل وغيوبة السكر، كما تقل قيم البوتاسيوم في الإسهال الشديد والنقص في التغذية التي تحتوي على البوتاسيوم. أما الكالسيوم فيوجد بصورة رئيسية في العظام، ويوجد في الدم بشكلين: غير فعال وظيفياً وغير قابل للانتقال عندما يكون متحداً بالبروتين، بينما الكالسيوم الحر يكون فعالاً من الناحية الوظيفية وقابلاً للانتقال.

المصادر

- 1 - الكيمياء الحياتية الفيزيائية وتطبيقاتها في الكيمياء الحياتية وفي علم الاحياء الجزيئي - ترجمة د. سامي عبد المهدي المظفر .
- 2 - الكيمياء الحيوية - تأليف الدكتور عبد الرحمن أحمد الحملوي - دار القلم - الكويت.

3 - Biochemical calculations, 2nd edition. Irwin H. Segal, John Wiley and Sons, Inc.

4 - Biochemistry, Geoffrey Zubay, Macmillan Publishing Company, Second edition, 1988.

الفصل الرابع

الدهنيات

4 - 1 تعريف ووجود الدهون

أطلق العالم بلور "Bloor" في عام 1943 اصطلاح الدهون "Lipids" على الشحوم والزيوت، وهي مواد عضوية تمتاز بعدم قدرتها على الذوبان في الماء، وكذلك بدسامة ملمسها غير المتجانس، تذوب في المذيبات العضوية مثل الايثر والايثر البنزولي والبنزين والكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون والكحول الساخن. وتشتمل هذه المواد على الدهون، الزيوت النباتية والحيوانية، والشموع ومشتقاتها، وكذلك الزيوت العطرية مثل الالدهايدات والكيونات والأحماض والكحولات والاسترات.

تنشتر الدهون في جميع الكائنات الحية وتكثر في البذور الزيتية (بذور القطن، السمسم، الكتان)، وكذلك في المصادر الحيوانية مثل الحليب والمخ وصفار البيض. وتقوم هذه المركبات بتجهيز الجسم بالطاقة، وتركيب الجزء المهم من الجهاز العصبي وتعمل كمولدات للبروستاغلاندين، وتلعب دوراً مهماً في التأثير على ضغط الدم وتصلب الشرايين، وتعمل في بعض الأحيان كمضادات حيوية لبعض الهورمونات وتعمل كمنشطات لبعض الإنزيمات وتعمل كمكونات ناقلة للألكتروليتات في المايكوسومات، كما تشكل السطح الذي يكون الليبوسومات (Liposomes) والمركب من طبقتين دهنتين تساعد في حصول النفاذية التي تتميز بها الأغشية الطبيعية. والجدير بالذكر هنا أن جميع الدهون مركبات مشابهة للهاييدروكربونات.

4 - 2 تقسيم الدهون

يمكن تقسيم الدهون إلى ثلاثة أقسام رئيسية:

1 - الدهون البسيطة (Simple Lipids)

وتتضمن :

أ - الدهون والشحوم والزيوت (Fats and oils).

ب - الشموع والكحولات الشمعية.

2 - الدهون المركبة (Compound Lipids)

وتتضمن :

أ - الدهون الفوسفاتية Phospholipids : ومنها الخالية من النترجين كالكاردوليولبن، والأخرى الحاوية على النترجين كالدعنيات الفوسفاتية الاثرية والبلازمولوجين والكيفالن واللسيسثين.

ب - الدهنيات السفنكولية Sphingolipids : وتتضمن : الدهنيات السفنكولية الكاربوهيدراتية، والسفنكوميلين، والسيراميدات.

ج - دهنيات متنوعة مثل الكالاكتوزية والامينية والكبريتية.

3 - الدهنيات المشتقة (Derived Lipids)

وتتضمن :

أ - الأحماض الدهنية.

ب - التربينات.

ج - السيترويدات.

د - الكاروتينات .

هـ - الفيتامينات الذائبة في الدهون.

كما يمكن تقسيم الدهنيات إلى المجاميع التالية اعتماداً على تركيبها الكيميائي :

1 - الأحماض الدهنية.

2 - الدهنيات التي تحتوي على الكليسرول :

أ - الدهون المتعادلة :

1 - الكليسيريدات الأحادية والثنائية والثلاثية.

2 - ايثرات الكليسرول Glycerols Ethers.

3 - كلايكوسيلات الكليسرول Glycerols glycerols.

ب - الكليسيريدات الفوسفاتية Phosphoglycerides :

1 - الفوسفاتيدات Phosphatidates.

2 - الفوسفاتيديل الثنائية ذات الكليسرول والفوسفواينوسايتيدات

Diphosphatidyl glycerols, Phosphoinositides.

3 - الدهون التي لا تحتوي على الكليسرول :

1 - الدهون السفنكولية Sphingolipids :

1 - سيراميدات Ceramides.

2 - سفنكوميلين Sphingomyelins.

3 - الكلايكوسفنكولية Glycosphingolipids.

ب - الكحولات الاليفاتية والشموع .

ج - التربينات Terpenes.

د - الستيرويدات Steroides.

4 - الدهون المتحدة مع مركبات أخرى :

1 - الدهون البروتينية Lipoproteins .

ب - الببتيدات الفوسفاتية Phosphatidopeptides .

ج - الأحماض الأمينية الدهنية Lipoamino acids .

د - الدهون ذات السكريات المتعددة Lipopolysaccharides .

ومن أحسن التقسيمات التي يعتمد عليها تلك التي تعطي الصورة الواضحة عن

أقسام الدهون وحسب التفاصيل التالية :

1 - الدهون البسيطة : وهي أسرات الأحماض الدهنية مع الكحولات المختلفة.

1 - الدهون المتعادلة Neutral Fats

1 - الكليسيريدات الأحادية والثنائية والثلاثية Mono, Di-, and Triglycerides.

2 - إيثرات الكليسريل Glyceryl Ethers.

4 - 3 الأحماض الدهنية Fatty acids

وهي الأحماض العضوية الهيدروكربونية أحادية جذر الكربوكسيل (COOH)،

فمنها الأحماض ذات العدد المنخفض من ذرات الكربون والتي تتراوح بين 2 - 10 مثل

حامض الخليك والبوتريك والكابريك والكابريك متميزة بذوبانها في الماء وبتطايرها

عند التقطير بالبخار (الأحماض الدهنية المتطايرة) وهي سائلة في درجة حرارة الغرفة، وهناك الأحماض الدهنية المشبعة ذات العدد المرتفع من ذرات الكربون 16 - 18 وعدد زوجي من الكربون 4 - 24 ذرة كاربون غير دائري وغير متفرع بصورة عامة، وتكون إما تكون مشبعة أو غير مشبعة. ومن الأحماض المتفرعة حامض "Tuberculostearic" (19 ذرة كربون) المستخلص من بكتيريا السل، وكذلك حامض "Lactobacillic" (19 ذرة كاربون المستخرج من البيكتيدات الفوسفاتية البكتيرية) وتوجد كذلك أحماض دهنية حلقية مثل حامض "Chaulmoogric" المستخرج من أحد الزيوت النباتية.

وتتملك الأحماض الدهنية المختلفة جميعها مجموعة الكربوكسيل وتختلف في وضعية ذرات الكربون فبعضها مشبع والبعض الآخر غير مشبع (تملك أصرة غير مشبعة - C = C - وتختلف أعداد هذه الأواصر في الأحماض الأوليك "Oleic" واللينولييك "Linoleic" واللينولينك "Linolenic" ... الخ. وتلعب درجة التشبع والأواصر غير المشبعة دوراً أساسياً في تحديد صفات هذه الأحماض. ويمكن تلخيص الصفات العامة لهذه الأحماض :

- أ - بأنها أحادية الكربوكسيل مع سلسلة هيدروكربونية مشبعة أو غير مشبعة.
- ب - وأن عدد ذرات الكربون في الأحماض الدهنية إما أن تكون زوجية أو فردية (أغلب الأحوال زوجية).
- ج - وأن الأحماض الدهنية إما أن تكون مشبعة أو غير مشبعة (مجموعة R).
- د - مجموعة R تكون عادة سلسلة غير متفرعة.

أكثر الأحماض الدهنية انتشاراً هي :

- 1 - حامض البالملك $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
- 2 - ستيرك $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ يحويان على 16 و 18 ذرة كاربون على التوالي.
- 3 - حامض الأولينك وهو أكثر الأحماض الدهنية وجوداً وانتشاراً في الطبيعة ويتكون من 18 ذرة كاربون موجودة أيضاً في حامض الستريك واللينولييك واللينولتيك.

تعتبر صفات الأحماض الدهنية نفسها في المركبات التي تحتوي على المجموعة الكربوكسيلية فهي مركبات غير ذائبة في الماء، تذوب في المذيبات، وتنتج أملاحاً أو تتحول إلى استرات، كما يمكن اختزالها إلى ما يقابلها من الكحولات طويلة السلسلة.

جدول (4 - 1)

الأحماض الدهنية المشبعة والزوجية

الصيغة الكيميائية	عدد ذرات الكربون	المصدر	اسم الحامض
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$	4	الزبد	البوتريك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	6	الزبد - جوز الهند	الكابريك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$	8	الزبد - جوز الهند	الكابريلاك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$	10	الزبد - جوز الهند	الكابريك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$	12	جوز الهند	لورك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{12} - \text{COOH}$	14	جوز الهند	المريستك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$	16	الدهون الحيوانية والنباتية	البلتاك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$	18	الدهون النباتية والحيوانية	ستريك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{18} - \text{COOH}$	20	زيت فستق العبيد	اراشيدك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{20} - \text{COOH}$	22	زيت الليمون، زيت فستق العبيد	البهنيك
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{22} - \text{COOH}$	24	الدهون السفنكولية	لكنوسيرك

4 - 3 - 1 تسمية الأحماض الدهنية

هناك أنظمة رئيسية لترقيم ذرات الكربون للأحماض الدهنية :

1 - نظام Δ : تحسب ذرات الكربون بدءاً من النهاية الكربوكسيلية، فمثلاً حامض لينوليك (الحامض الدهني C_{18}) يكتب بالصورة التالية :



ويعني الرقم 2 قبل Δ عدد الأواصر المزدوجة في الجزيئة، أما الأرقام بعد (9, 12) فتشير إلى مواقعها.

ب - نظام n : يتم الحساب من النهاية المثيلية للجزيئة، لذا فحامض الليتوليك يعبر عنه بـ 9, 6 - 2n : 18

ولهذا النظام فائدة تتحدد ببقاء الأصرة المزدوجة غير متغيرة عند تقصير أو تطويل الحامض الدهني في النهاية الكربوكسيلية.

4 - 3 - 2 تصنيف الأحماض الدهنية

تتصنف الأحماض الدهنية بكونها أحادية الكربوكسيل ذات مجاميع هيدروكربونية متصلة بها وأن هذه الأحماض ذات عدد زوجي وخاصة حامض الستريك $C_{18}H_{36}O_2$ أو البالميتوئ $C_{16}H_{32}O_2$ ، وأن بعض هذه الأحماض غير مشبعة وقليل منها ذات مجاميع الكيتون والمثيل. وتوجد هذه الأحماض عادة بالاشكال التالية :

- 1 - مشبعة Saturated.
- 2 - غير مشبعة Unsaturated.
- 3 - الهيدروكسيلية Hydroxylic.

والجدير بالذكر أن الأحماض الدهنية ذات الاعداد الزوجية أكثر انتشاراً في الطبيعة مثل ذات الستة عشر ذرة كربون وذات الثمانية عشر ذرة كربون.

4 - 3 - 3 الأحماض الدهنية المشبعة Saturated Fatty Acids

وتتصف هذه الأحماض بكونها :

أ - غير متشعبة.

ب - الصيغة الجزيئية $CH_3(CH_2)_nCOOH$.

حيث n = عدد المثيلين وتختلف من حامض إلى آخر، فمثلاً تصبح في حامض الخليك صفراً (CH_3COOH) وفي حامض المايوكولك (Mycolic) 86، وأن أكثر الأحماض الدهنية المشبعة انتشاراً في الدهون الحيوانية هي البالميتك (C_{16}) والستريك (C_{18}) .

ويلاحظ في الجدول (4 - 2) أسماء الأحماض الدهنية العامة والصيغ الجزيئية

الجدول (4 - 2)

الاسماء المنظمة والعامة والصيغ الجزيئية والبنائية للأحماض الدهنية المشبعة

الصيغة البنائية	الصيغة الجزيئية	الاسم النظامي	الاسم العام
$\text{CH}_3 \text{COOH}$	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$	n - Ethanoic	حامض الخليك Acetic acid
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{COOH}$	$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_2$	n - Propanoic	حامض البروبرونك Propionic
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{COOH}$	$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$	n - Butanoic	حامض البيوتريك Butyric
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{COOH}$	$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$	n - Hexanoic	حامض الكابرونك Capric
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$	$\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}_2$	n - Octanoic	حامض الكابريك Capric
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$	$\text{C}_9 \text{H}_{18} \text{O}_2$	n - Nonoic	حامض البيلاركونك Pelargonic
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$	$\text{C}_{10} \text{H}_{20} \text{O}_2$	n - Decanoic	حامض الكابريك Caprylic
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$	$\text{C}_{12} \text{H}_{24} \text{O}_2$	n - Dodecanoic	حامض اللورك Lauric
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{12} \text{COOH}$	$\text{C}_{14} \text{H}_{28} \text{O}_2$	n - Tetradecanoic	حامض الميرستيك Myristic
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$	$\text{C}_{16} \text{H}_{32} \text{O}_2$	n - Hexadecanoic	حامض البالمتك Palmitic
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$	$\text{C}_{18} \text{H}_{36} \text{O}_2$	n - Octadecanoic	حامض الستيترك Stearic
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{18} \text{COOH}$	$\text{C}_{20} \text{H}_{40} \text{O}_2$	Eicosanoic	حامض الاراشدونك Arachidonic
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{20} \text{COOH}$	$\text{C}_{22} \text{H}_{44} \text{O}_2$	Docosonic	حامض البهنيك Behenic
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{24} \text{COOH}$	$\text{C}_{26} \text{H}_{52} \text{O}_2$	Hexacosonic	حامض السيروتك Cerotic

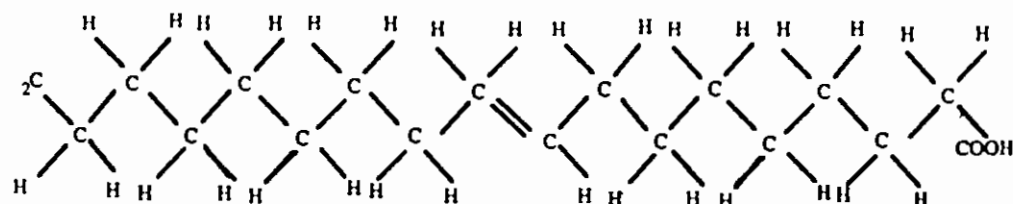
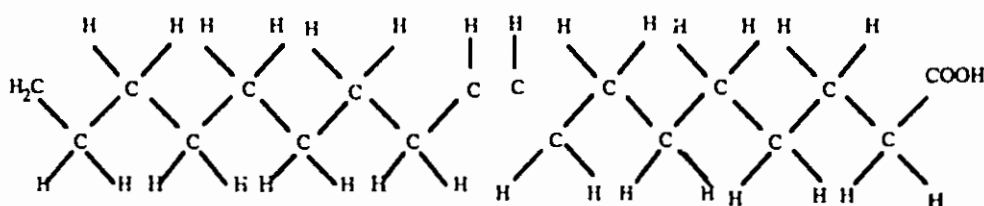
للاحماض الدهنية المشبعة وصفات هذه الاحماض التي تعود إلى مجموعة الكربوكسيل والجزء البارافيني منه، فحامض الخليك والبرويرونك يقبلان الامتزاج بالماء، بينما لحامض البيوترك قابلية ذوبان محدودة في الماء تبلغ 5.6%، ولحامض الكابروك قابلية ذوبان تقدر بـ 0.4%، أما الاحماض الاخرى ذات الاعداد الكبيرة من الكربون غير ذائبة بالماء ولكنها سريعة الذوبان في المذيبات ذات القطبية الواطئة، كما تتصف الاحماض الدهنية المشبعة ذات عدد الكربون الاقل من 10 بكونها سائلة في درجة حرارة الغرفة وصلبة لذات السلاسل الاكثر طولاً.

للاحماض الدهنية الزوجية مشابهي هندينسين أحدهما يسمى بالسز Cis، والآخر بالترانس، وكلما زاد عدد الروابط غير المشبعة في الجزيئة زاد عدد المتناظرات الهندسية .

متناظرات الاحماض الدهنية غير المشبعة

تختلف هذه المتناظرات في اوضاع ذراتها ومجموعاتها حول الرابطة غير المشبعة (التناظر الفضائي - الهندسي)، فيكون الحامض الدهني الذي فيه رابطة مزدوجة بشكلين السز والترانس، وأكثرها انتشاراً الشكل السز.

(I) Cis



(II) Trans

الجدول (4 - 3)

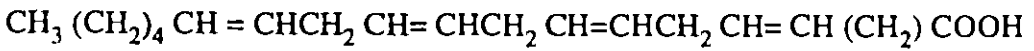
الأحماض الدهنية غير المشبعة وعدد ذرات الكربون وعدد الأواصر ومواقعها

اسم الحامض	عدد ذرات الكربون	عدد الأواصر المزدوجة	مواقع الأواصر المزدوجة
البالمتوليك	16	1	Δ^9
الأوليك،	18	1	Δ^9
اللينوليك	18	2	$\Delta^{9,12}$
اللينوليك	18	3	$\Delta^{9,12,15}$
الاراشداونك	20	4	$\Delta^{5,8,11,14}$

Δ^9	موقع الأصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون	9 , 10
Δ^{12}	موقع الأصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون	12 , 13
Δ^{15}	موقع الأصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون	15 , 16
Δ^5	موقع الأصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون	5 , 6
Δ^8	موقع الأصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون	8 , 9
Δ^{11}	موقع الأصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون	11 , 12

4 - 3 - 4 الأحماض الدهنية ذات الأواصر الأربع المزدوجة

حامض الاراشيدونك Arachidonic acid

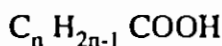


Arachidonic 20 : 4 cis $\Delta^5, \Delta^8, \Delta^{11}, \Delta^{14}$

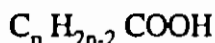
ويوجد هذا الحامض في الزيوت السمكية، كما يوجد في تراكيب الليسيثن والكيفالن الموجودة بكثرة في الكبد والدماغ وصفار البيض، وفي جدران الخلايا، ويعتبر أحد مولدي البروستاغلاندين (Prostaglandins PG) والمركبات ذات العلاقة. يستطيع جسم الإنسان بناء هذا الحامض من حامض اللينوليك الحامض الدهني الاساسي الذي يجب تجهيزه مع الغذاء.

تتصف الأحماض الدهنية غير المشبعة بحملها أصرة واحدة أو أكثر من الأواصر المزدوجة كما هو مذكور في الجدول (4 - 5) مع أسماء وتراكيب بعض هذه الأحماض والتي تشمل :

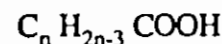
أ - الأحماض الدهنية ذات الأصرة المزدوجة الواحدة "Mono ethenic".



ب - الأحماض الدهنية ذات الأصرتين المزدوجتين "Dienoic".



ج - الأحماض الدهنية ذات الثلاث أواصر "Trienoic".



د - الأحماض الدهنية ذات الأواصر المزدوجة الأربع.

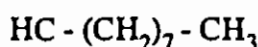
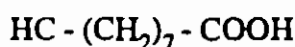
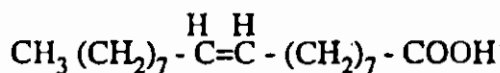
يغير عدم التشبع بعض صفات الأحماض الدهنية فيخفض درجة الانصهار وتزداد درجة الذوبان في المذيبات غير القطبية.

ومن أكثر الأحماض الدهنية انتشاراً في ذات الشدائد تلك التي تملك أكثر من أصرة غير مشبعة مثل حامض لينولييك (Linoleic) الذي يحمل أصرتين غير مشبعتين وأكثر الأحماض الدهنية غير المشبعة ذات الأصرة الواحدة هو حامض الأوليك (Oleic)، وحامض البالميتوليك ذو الأصرة الواحدة الواقعة بين ذرتي الكربون السابعة والثامنة.

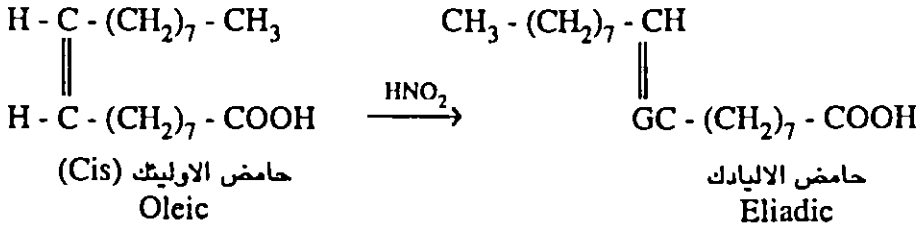
وتحتوي بذور القطن وزيت الذرة على الأحماض الدهنية غير المشبعة المتعددة (الأحماض الدهنية التي لا تحتوي على أكثر من أصرة مزدوجة).

الأحماض الدهنية غير المشبعة التي تحتوي على أصرة مزدوجة واحدة

1 - حامض الأوليك Oleic acid :



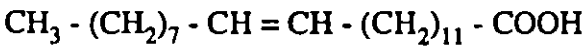
وهو من أكثر الأحماض الدهنية غير المشبعة انتشاراً في الدهون الحيوانية وبشكل أعلى نسبة في الدهن البشري، ويقدر بـ 45% ، ويوجد طبيعياً بشكل سز "Cis"، أما نظيره الذي يشكل ترانس "Trans" فيطلق عليه باليادك "Elaidic" وهو لا يوجد في الطبيعة ويحضر بمعاملة حامض الاوليك مع HNO_2 (حامض النتروز) :



2 - حامض الاروسيك Erucic acid

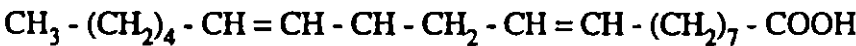
Δ^{13} (22 : 1)

يوجد في زيت نبات اللفت وله تأثير مضر في الجسم

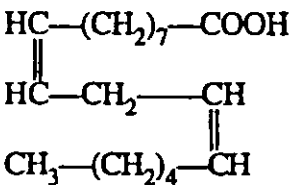


الأحماض الدهنية ذات الأصرتين المزدوجتين :

1 - حامض اللينولييك Linoleic acid



Δ^9, Δ^{12} Cis (18 : 2)



ويوجد في بذور الكتان وبذور القطن.

الأحماض الدهنية ذات الثلاث أواصر مزدوجة :

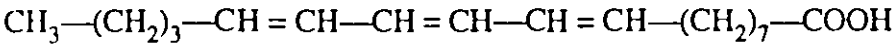
1 - حامض اللينولينك Linolenic acid



Δ^9 , Δ^{12} , Δ^{15} 3 Cis - 18 :

حيث يوجد في زيوت بذر الكتان، وهو حامض دهني أساسي موجود في غشاء المستلمات الضوئية للشبكة، لا يستطيع أن يتولد حياتياً من حامض اللينولينك.

2 - حامض Eleo - stearic



وهو من الأحماض الشحمية الموجودة في دهن اللسان ويعتبر نظيراً لحامض اللينولينك.

Essential Fatty acids

4 - 3 - 6 الأحماض الدهنية الأساسية

لا تضع هذه الأحماض داخل الجسم لسد حاجاته، ولذا يتطلب تناولها ضمن الغذاء ويصنف كفيتامين F وتتضمن :

1 - حامض الاراشيدونك.

2 - حامض اللينولينك.

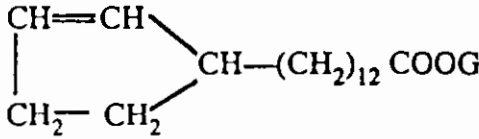
3 - حامض اللينولينك.

وتدخل في تركيب أغشية الخلايا، وتتصرف كمولدة للبروستاغلاندين حيث يؤدي نقصانها إلى بقاء النمو وتغيرات في الجلد والشعر وضعف في الفعاليات التناسلية.

تتواجد هذه الأحماض الأساسية في الجوز وصفار البيض والزبد.

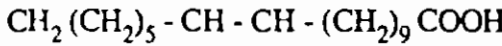
مشتقات الأحماض الدهنية :

1 - الأحماض الدهنية الحلقية Cyclic Fatty acids



حامض الكلوروكوك الدائري Chaulmoogric

ب - حامض اللاكتوباسلك Lactobacillic acid



4 - 3 - 7 تحضير الأحماض الدهنية

تحضر هذه الأحماض بالطرق التالية :

1 - التحلل المائي للدهون والزيوت والشموع بالأحماض.

ب - الإنزيمات :

وهي من الطرق السهلة الاستعمال تعطي خليطاً

من الأحماض الدهنية المختلفة من دهن أو زيت أو

حامض .



أحماض دهنية + كليسيرول

ويتم هضم الدهون مثل الكليسيريديت في المجرى المعدي بواسطة الإنزيمات

المحللة إلى الكليسيرول والأحماض الدهنية، ويمكن أن يتكون من خلال هذا الهضم

الكليسيريديت الثنائية والاحادية بالإضافة إلى النواتج النهائية التي تتكون أثناء

عمليات الهضم.

4 - 3 - 8 تفاعلات الأحماض الدهنية

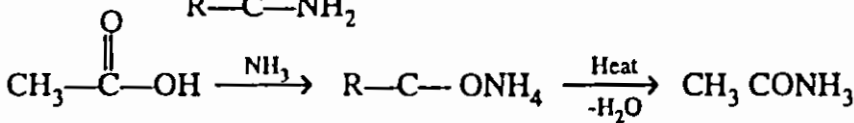
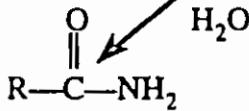
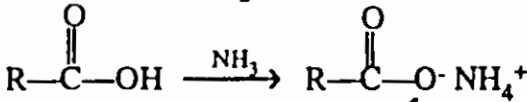
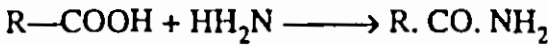
1 - تفاعلات الأحماض المشبعة

أ - تكوين الإسترات



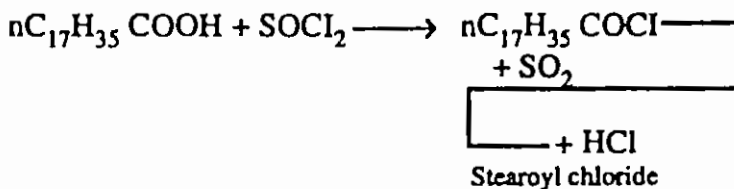
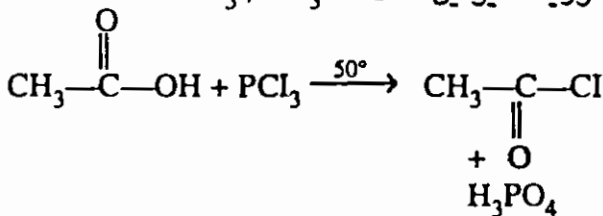
وهو من أكثر التفاعلات انتشاراً حيث تتفاعل جزيئة الحامض مع الكحول وبصورة عكسية لتكون جزيئة من الإستر والماء كعامل مساعد.

ب - تكوين الأميدات



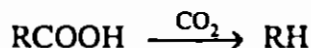
ج - إحلل مجموعة الهيدروكسيل بالهالوجينيات

تتفاعل الأحماض الدهنية مع كلوريد الثيونيل مثلاً : PCl_5, PCl_3



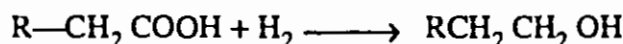
د - فقد مجموعة الكاربوكسيل

عند تسخين الحامض الدهني مع القلويات تحت ظروف جافة تفقد مجموعة الكاربوكسيل.

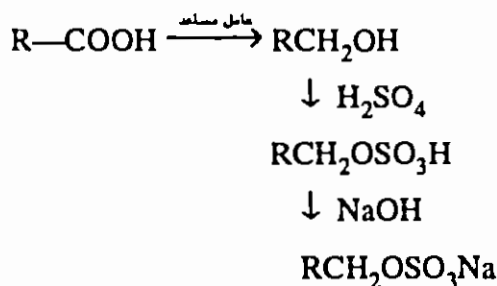


هـ - اختزال الأحماض الدهنية

تختزل هذه الأحماض بالهيدروجين إلى كحولات بوجود عامل مساعد (كروميت النحاس) والتي تتحول إلى الاستر بوجود حامض الكبريتيك.

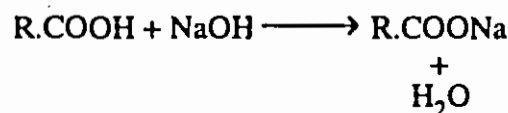


وتعتبر استرات حامض الكبريتيك الملحية منظفات راقية جداً

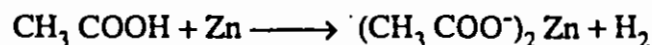


و - تفاعل الأحماض الدهنية مع القلويات

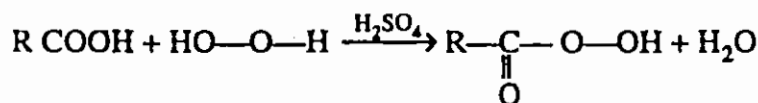
تتفاعل هذه الأحماض مع القلويات مكونة الأملاح والماء.

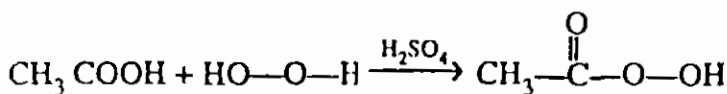


ز - التفاعل مع المعادن

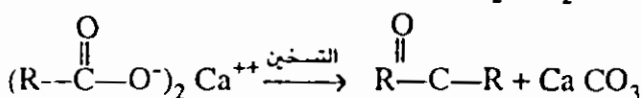
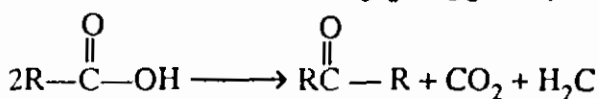


ح - التفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين لتكوين الأحماض البيروكسيدية

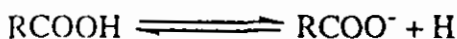




ط - تكسر الأحماض الدهنية وأملحها فتكون الكيتونات



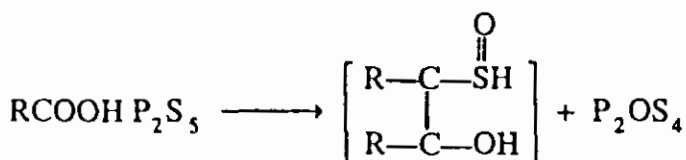
ي - تفكك الأحماض الدهنية



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$$

ففي الاس الهيدروجيني الفسيولوجي تتأين الأحماض الدهنية، ويبلغ ثابت التفكك pKa لمعظم الأحماض الدهنية 4.76 - 5.0.

ك - التفاعل P_2S_5

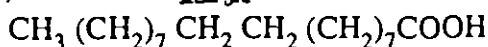
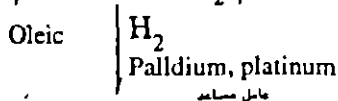
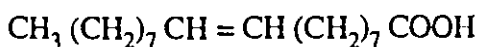
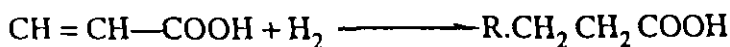


تفاعلات الأحماض الدهنية غير المشبعة :

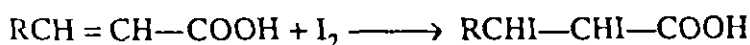
تقوم هذه الأحماض بنفس التفاعلات التي ذكرناها للأحماض المشبعة، إضافة إلى ذلك فهي لوجود الرابطة المزدوجة تقوم بالتفاعلات التالية :

ل - تفاعلات الإضافة : وتشمل :

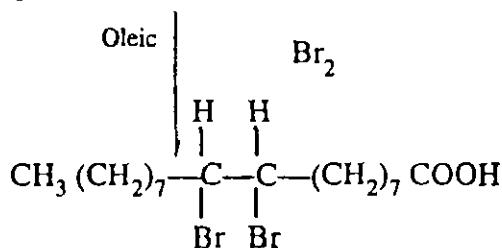
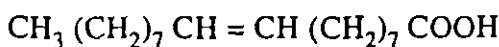
(1) إضافة الهيدروجين : يضاف غاز الهيدروجين إلى الرابطة الزوجية في وجود النيكل، البلاتينيوم، البالاديوم، النيكل النشط لعامل مساعد، وتتحول هذه الأحماض إلى أحماض مشبعة ومن حالة السيولة إلى حالة الصلابة فحامض الـ Oleic يتحول إلى حامض Stearic.



(2) التفاعلات مع الهالوجينات، اليود، الكلور، البروم، الكلورايد .



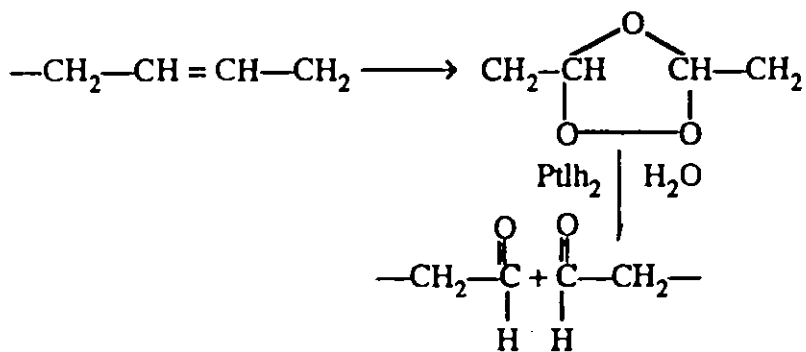
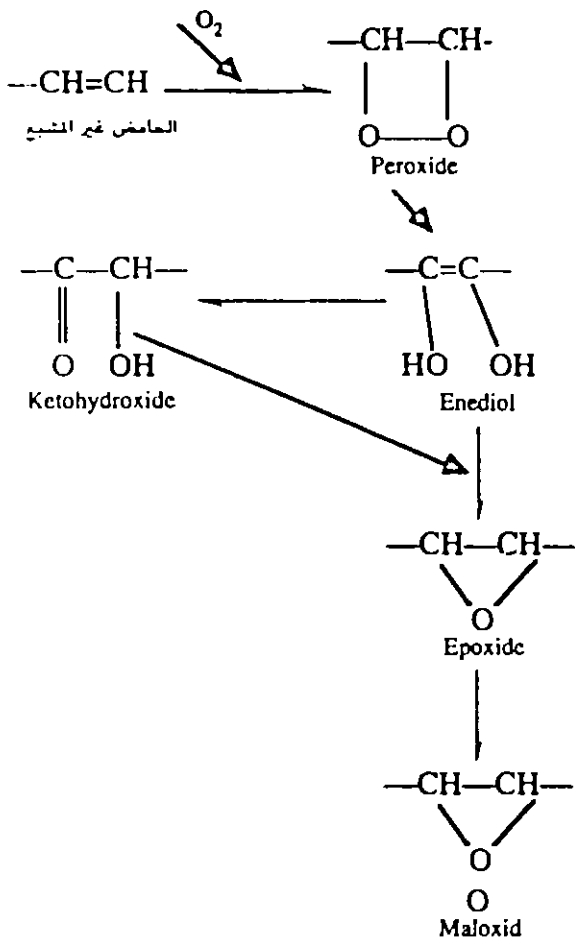
تضاف هذه الهالوجينيات إلى الأواصر المزدوجة الموجودة في الأحماض الدهنية غير المشبعة وفي حضور مذيب مناسب.



م - أكسدة الأواصر المزدوجة

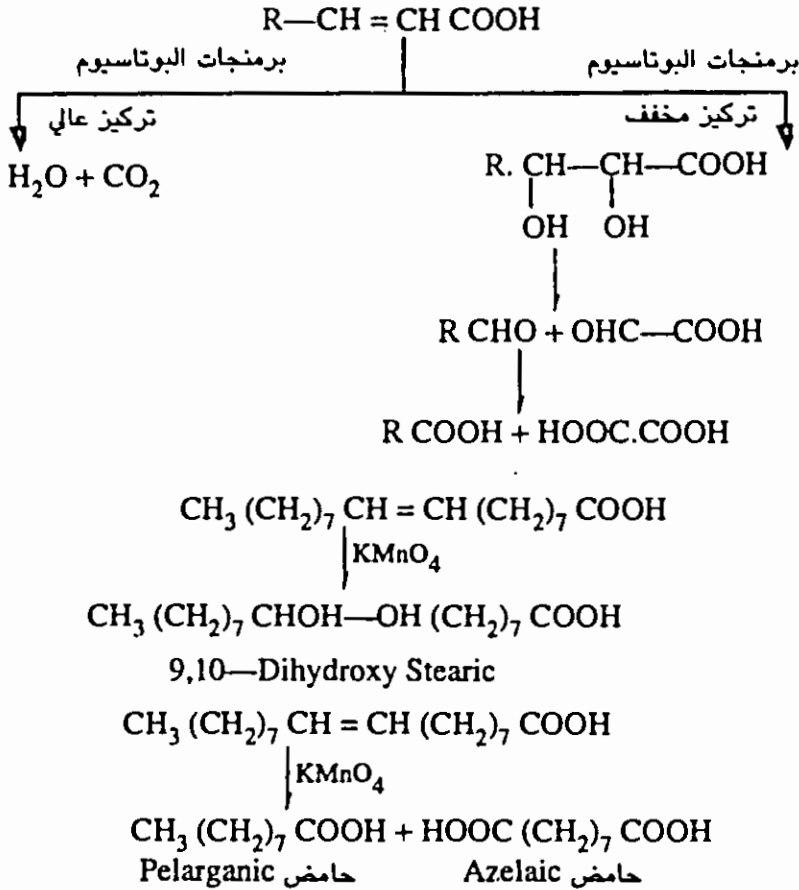
تتأكسد الأواصر المزدوجة عند وجود الأحماض الحرة لتكون أولاً Peroxides والتي تتحول إلى الالدهايد معطية روائح غير مقبولة (التزنخ) Rancidification.

ويعتقد بأن التفاعل يشمل الهجوم على الأواصر المزدوجة بجذور البيروكسايدي وتكوين الجذر البيروكسيدي Radical peroxide غير الثابت والذي يتحلل إلى الكيتو والهيدروكسي للأحماض الكيتونية. ويمكن أن تتم أكسدة هذه الأواصر وبصورة أسرع عند وجود الأوزون Ozone (O₃) حيث يتكون أولاً أوزونيد Ozonide غير الثابت يتبعه التكسر بواسطة الماء تحت ظروف الاختزال ليعطي نوعين من مجاميع الالدهايد.



ن - تفاعلات الأكسدة

عند استعمال فوق برمنجات البوتاسيوم أو حامض الكروميك يتأكسد الحامض الدهني نهائياً إلى $H_2O + CO_2$.



4 - 4 الدهون

إن من أهم خواص الدهون التي تحتوي على الأحماض الشحمية غير المشبعة (الزيوت) درجة انصهارها الواطئة، حيث إنها سائلة في درجة حرارة الغرفة. ويمكن التفريق بين هذه الزيوت والزيوت المعدنية المستخرجة من النفط مثل البارافين، وهي عبارة عن هايدروكربونات غير قابلة للهضم ولا يمكن تصنيعها كغذاء.

تحتوي الزيوت السائلة على نسب عالية من الأحماض غير المشبعة التي يمكن تحويلها إلى شحوم صلبة بواسطة عملية الهدرجة التي تتم بإمرار الهيدروجين على الزيوت تحت ظروف خاصة، ولمعرفة درجة عدم تشبع الدهون تستعمل طريقة تعيين قيم اليود.

والدهون البسيطة بصورة عامة عبارة عن استر كليسرولي مع الأحماض الدهنية، حيث يتحد الكليسرول الذي يحتوي على ثلاث مجاميع هيدروكسيلية مع ثلاث جزيئات من الأحماض الدهنية مكوناً ثلاثي الكليسيريد أو مع جزيئتين من الأحماض الدهنية مكوناً ثنائي الكليسيريد أو مع جزيئة واحدة من الأحماض الدهنية مكوناً أحادي الكليسيريد.

تنشأ هذه الدهون من اتحاد الكحول مع الأحماض الدهنية وتختلف عن الشموع وفق نوع الكحول الداخلي في التركيب البنائي، وقد تختلف في نوع الأحماض الدهنية. وتقوم هذه الدهون بتجهيز الطاقة للحيوانات والنباتات، وتخزن هذه المركبات تحت الجلد في حيوانات الدم الحار كواق ضد الظروف الطبيعية غير الملائمة.

ويمكن تسميتها بالدهون المتعادلة "Neutral Fats" والتي تتكون من وحدات بسيطة (الحماض الدهنية والكحول Glycerol) مكونة ما يسمى بالكليسيريد "Glyceride" وتشمل الكليسيريدات الأحادية والثنائية والثلاثية.

توجد هذه الدهون في دهن الخنزير وشحمه، والشحم الحيواني، وزبد الحليب، وجميع الدهون (الدهون) الحيوانية، وزيت الزيتون، وبذرة القطن، والذرة، وال فول، السوداني، وبذور الكتان، وجوز الهند، وفول الصويا، وجميع الزيوت النباتية.

الجدول (4 - 4)

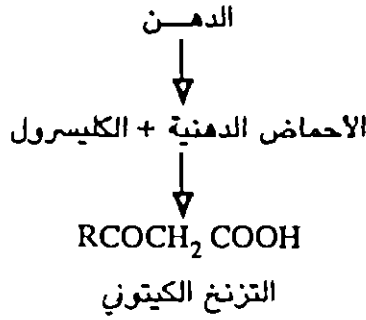
التركييب البنائية للكليسيرايدات المتعادلة عن Zubay

Common Name	Systematic Name	Structure
Triglyceride	1, 2, 3 -Triacyl - sn - glycerol	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CR} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{CO}-\text{CH}-\text{O}-\text{CR} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CR} \end{array} $
Diglyceride	1, 2 - Diacyl - sn - glycerol	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CR} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{CO}-\text{CH}-\text{O}-\text{CR} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
Monoglyceride	1-Monoacyl - sn - glycerol	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CR} \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $

4- 1 الصفات الكيميائية والفيزيائية للزيوت والدهون

الزيوت والدهون النقية (ويقصد بها الكليسيراييدات "Glycerides" النقية مواد عديمة اللون والطعم والرائحة) أما الزيوت غير النقية فهي ذات روائح ولون، أما طعم المواد الشائبة والكثافة النوعية فهي أقل من كثافة الماء وتطفو على سطح الماء وتذوب بالدهون في المذيبات العضوية. لا تذوب في الماء فدرجة الذوبان ودرجة الانصهار تنخفض للزيوت التي تحتوي على أحماض دهنية ذات السلسلة القصيرة ودرجة التشبع العالية.

فدرجة التشبع والزيادة في طول السلسلة تزيد من درجة الانصهار، فمثلاً الستيرين الثلاثي Tristearin صلب القوام بدرجة حرارة الغرفة (درجة الانصهار

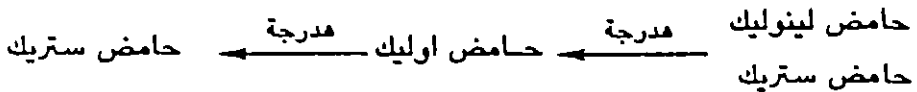


ب - هدرجة الزيوت :

يتحول قسم من الاواصر المزدوجة في الزيوت النباتية إلى ما يشبه الشحوم الحيوانية لتكون مواد صلبة في درجة حرارة الغرفة. والجدير بالذكر أن الهدرجة الكاملة للحصول على رقم يودي يساوي الصفر عملية غير مستحبة تجعل منه هشاً وكريه المذاق، ويفضل عادة تحديد درجة الهدرجة بحيث تترك بعض الاواصر المزدوجة.

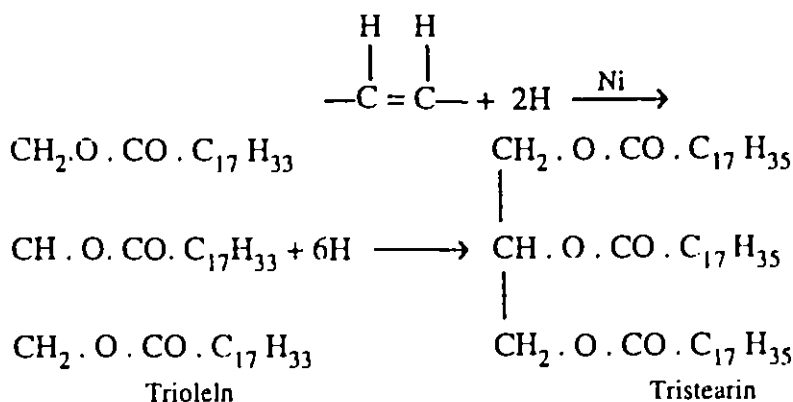
عند إضافة جزيئة واحدة من الهيدروجين إلى جزيئة واحدة من التركيب لا يخفض الرقم اليودي من 89 إلى 59 (من زيت الزيوت إلى شحم الخنزير).

تتحول الزيوت والدهون إلى مركبات مشبعة وذلك باستعمال الهيدروجين بوجود عامل مساعد مثل النيكل وفي درجة حرارة 150 - 190م الذي يحول الزيت من الحالة السائلة إلى مواد صلبة وحسب المعادلة التالية :



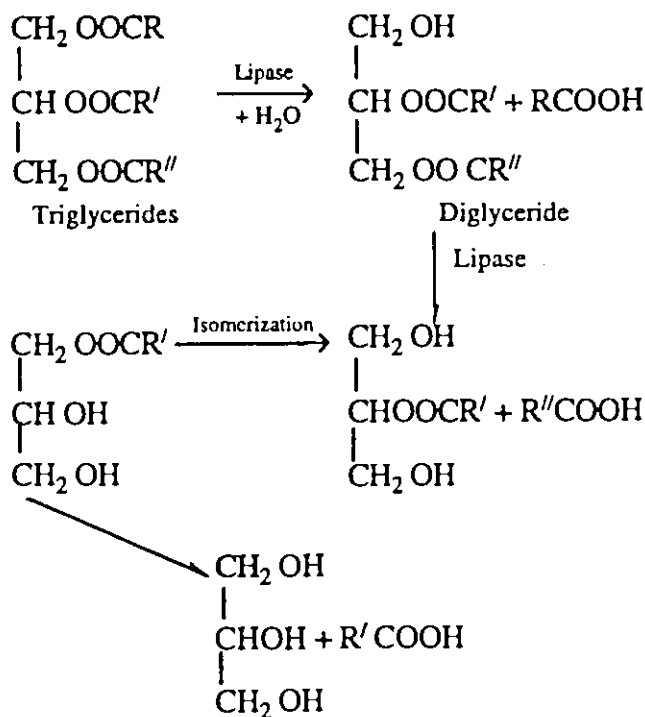
ونتيجة للهدرجة تزداد قابلية الزيوت للحفظ ضد التزنخ إضافة إلى التغييرات في بعض الخواص الطبيعية والكيميائية.

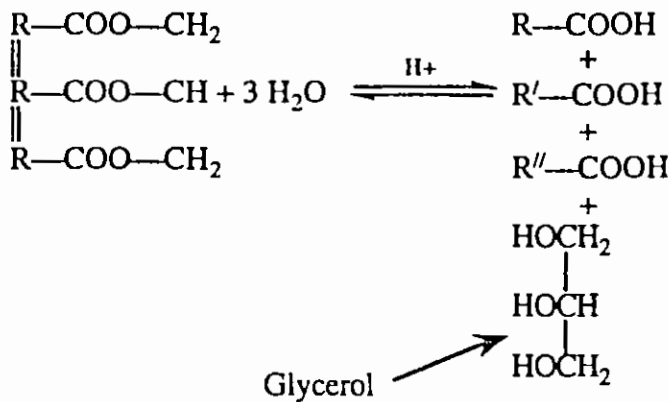
يمكن مثلاً تحويل الستيرين الثلاثي "Tristearin" إلى الاولين الثلاثي "Triolein" بالهدرجة عند وجود النيكل كعامل مساعد.



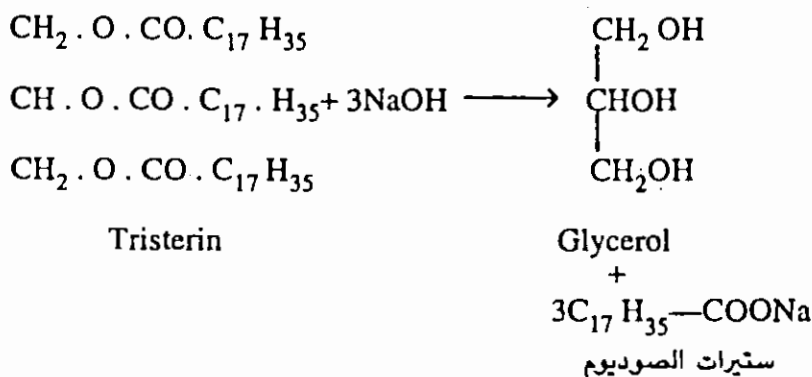
ج - تحلل الدهون :

تقوم الإنزيمات والأحماض بتحليل الدهون مكونة الكليسرول "Glycerol" والأحماض الدهنية. حيث تكسر الأواصر الاسترية بأخذها جزيئة ماء منتجة الكليسيريد الثنائي أولاً. تقوم الإنزيمات في الأقنية الهضمية للإنسان والحيوان بهذا التحلل المائي لروابط الاستر في الكليسيرولات ثلاثية الأسيل.



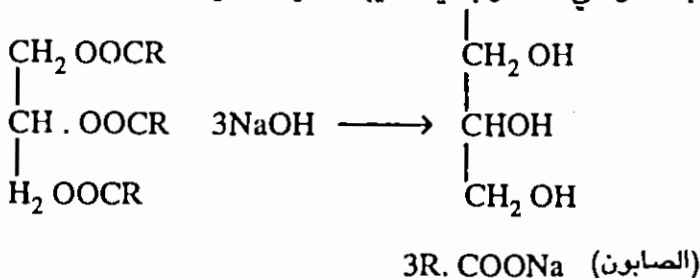


ويحصل هذا التفاعل بصورة بطيئة في الماء المغلي ويمكن إسناعه بإضافة كمية من (H⁺) أو (OH⁻). وتسمى الإنزيمات التي تسرع من تحلل الدهن المتعادل في الحيوانات والنباتات بالاستيريز Esterase أو بصورة دقيقة اللابيسز Lipases:

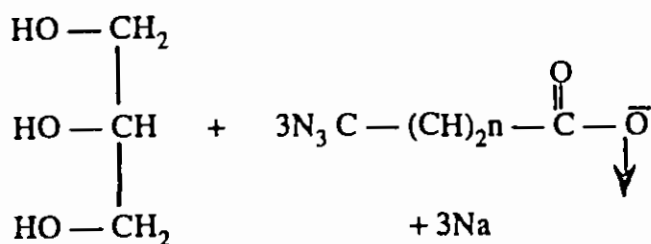
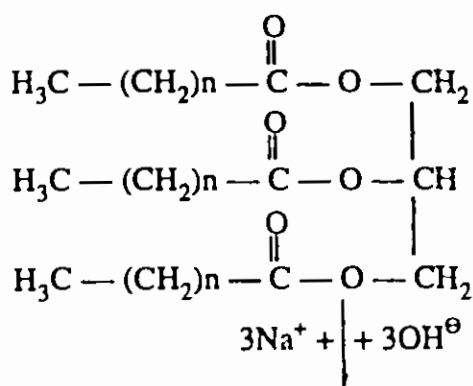


د - الصابون وعلاقته بالزيوت

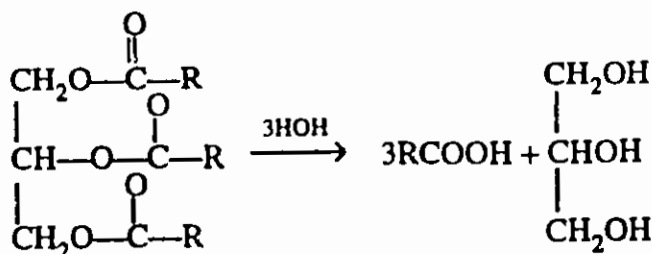
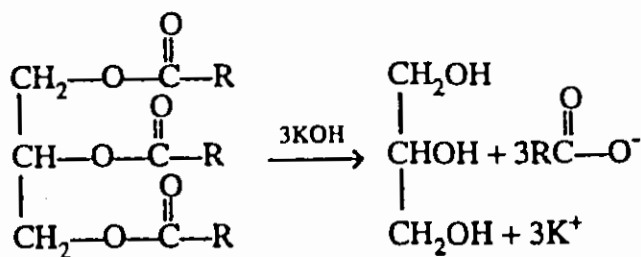
ينفصل الكليسرول عند تحلل الزيوت بالقاعدة وتتكون الأملاح للأحماض الدهنية والمسماة بالصابون الذائبة بالماء والتي لا تذوب في المذيبات غير النظيفة.

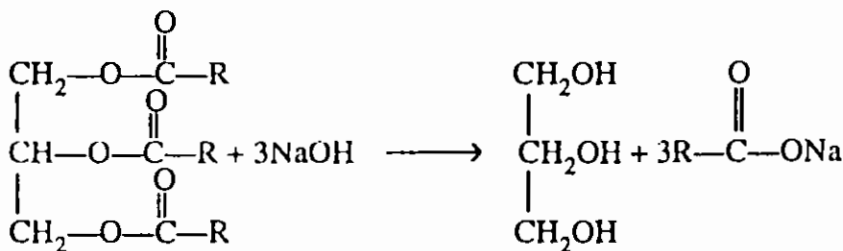


ويذوب صابون الصوديوم والبوتاسيوم بالماء بينما لا يذوب صابون الكالسيوم والمغنيسيوم .



ويعتبر هذا التفاعل غير عكسي ولا تتحدد أيونات الكربوكسيل مع الجاميع الهيدروكسيلية للكيسرول.





وتستعمل هذه القيمة لمعرفة طول السلسلة في الحامض الشحمي، فكلما كان الحامض الدهني أقصر سلسلة تكون قيمة التصبن أكبر. فمثلاً يحتوي الزبد على نسبة عالية من الأحماض الدهنية ذات السلسلة القصيرة (البيوترن والكابرون) ذات قيمة التصبن العالية، بينما للزبد الصناعي (ماركارين) الذي يحتوي على حوامض دهنية ذات سلسلة طويلة فله قيمة تصبينية أقل بحوالي 180.

الجدول (4 - 5)

الصفات الطبيعية للشحوم والكليسيراييد الثلاثي

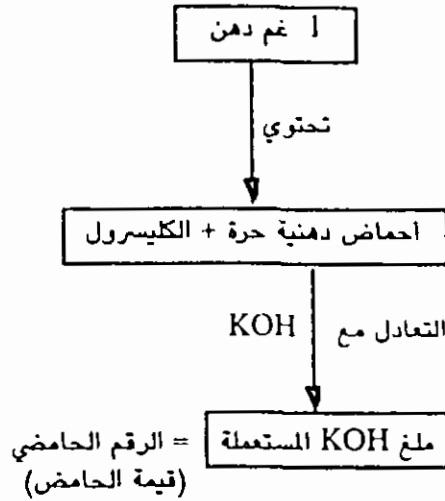
(1) الذوبان	غير ذائب بالماء. ذائب بالاثير، والكلوزوفوم
(2) الكثافة النوعية	أقل من 1.0
(3) درجة الانصهار	تختلف من +75 م إلى -75 م
(4) اللون، الطعم، الرائحة	لا توجد عند النقاوة

4 - 4 - 2 طرق قياس الخواص الكيميائية للكليسيراييدات

يمكن قياس مختلف الخواص الكيميائية للزيوت والدهون وذلك بإجراء الطرق التالية حيث كل منها تعبر عن صفة من هذه الصفات، يحددها التفاعل الذي يجري بها :

أ - قيمة الحامض Acid Value

ويعرف بـ (عدد المغمات من KOH) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المنفردة في غرام واحد من الدهن أو الزيت، وتساعد هذه القيمة على معرفة مقدار الأحماض المنفردة في الدهن أو الزيت وإن أية زيادة في هذا الرقم تدل على حدوث تزنج للمادة الدهنية.



ب - رقم التصبن Saponification Number

ويعرف بـ (عدد الملغرامات من الـ KOH اللازمة لتصبح غراماً واحداً من الدهن أو الزيت)، وتزداد قيمة التصبن إذا كان كل من حامض الستريك Stearic والبالنك Palmitic موجوداً في المواد الدهنية.

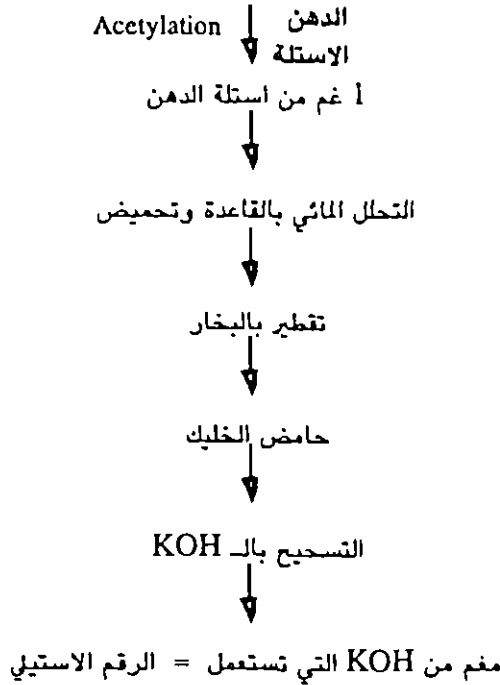


$$\frac{3 \times 56 \times 1000}{\text{رقم التصبن}} = \text{الوزن الجزيئي}$$

والرقم هذا يعتبر مقياس عكس لمعدل الوزن الجزيئي للكليسريدات المختلطة المكونة لزيت أو دهن معين، وهو من الثوابت المهمة لتشخيص بعض الزيوت.

ج - رقم الاستيل Acetyl Number

ويعرف بعدد ملغرامات الـ KOH اللازمة لمعادلة حامض الخليك الناتج من التحلل المائي لغرام واحد من الدهن بعد تحويله إلى مشتق استيلي - Acetyl Derivative. ويعطي هذا الرقم فكرة عن مدى وجود الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية ويوضح المخطط التالي عملية حساب الاستلة .



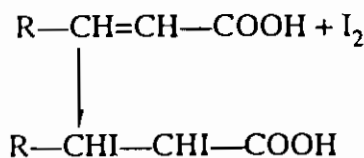
د - رقم البيروكسيد Peroxide Number

ويعرف بعدد السنتمترات المكعبة من محلول 0.02 عياري من ثيوكبريتات الصوديوم اللازمة لمعادلة اليود الناتج من معادلة 1 غم من المادة الدهنية بيوريد البوتاسيوم في وسط حامضي.

هـ - الرقم اليودي Iodine Number

ويعتبر هذا العدد بعدد الغرامات من اليود التي يتم امتصاصها من قبل 100 غم

من الدهن أو الزيت والذي يوضح بقياسه درجة عدم التشبع أو مقدار الأحماض الدهنية غير المشبعة، فبالرقم اليودي بين 178 - 204 تمثل تلك الأحماض في زيت بذرة الكتان، أما الأحماض غير المشبعة في زيت القطن فتتمثل بالرقم اليودي 105 - 119 ويختلف من زيت إلى آخر معتمداً على مقدار كمية الأحماض الدهنية غير المشبعة (تمتلك الزيوت النباتية أرقاماً عالية فكلما ارتفعت قيمة الرقم اليودي دل ذلك على عدم تشبع الأحماض الدهنية، أما إذا انخفضت قيمة الرقم اليودي، فيدل ذلك على تشبع الأحماض الدهنية).

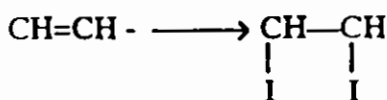


جدول (4 - 6)

الرقم النووي وعدد الأواصر المزدوجة لبعض الأحماض الدهنية

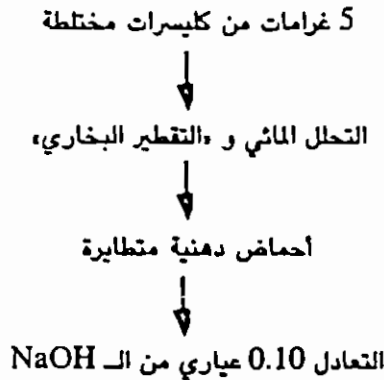
الحامض الدهني	الرقم اليودي	عدد الأواصر المزدوجة
المشبع	صفر	صفر
حامض الاوليك Oleic	90	1
حامض اللينوليك Linoleic	181	2
حامض اللينولينك Linolenic	274	3

إن معدل الرقم الايودي لشحوم الانسان تحت الجلد 65 (واظناً). بينما تبلغ في شحوم الكبد 135 بسبب احتوائها على درجة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة:



طرق قياس الأحماض الدهنية المتطايرة Volatile Fatty acids

تعتمد طريقة تقدير قيمة الأحماض الدهنية المتطايرة على تحليل مقدار معين من الزيت أو الدهن وباستعمال القاعدة ثم بعدها يضاف حامض معدني (حامض الكبريتيك) إلى ناتج التحليل، ويتم فصل الأحماض المتطايرة الناتجة بتقطيرها في تيار من بخار الماء، حيث تصبح أحماضاً قابلة للذوبان والتي يمكن قياسها بطريقة Reichert - Meissel (R. M) التي تعرف بمقدار الأحماض الدهنية المتطايرة القابلة للذوبان في الماء (عدد السنتيمترات المكعبة من KOH اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المتطايرة الذائبة بالماء الناتجة من تصبن Saponification خمسة غرامات زيت أو دهن. أما الأحماض التي لم تذوب في الماء فيمكن تقديرها بطريقة Polenske Number وهي مقدار الأحماض الدهنية المتطايرة غير الذائبة بالماء والتي تعرف بعدد السنتيمترات المكعبة من الـ KOH اللازمة لمعادلة هذه الأحماض والناتجة من تصبن خمسة غرامات زيت أو دهن ويعطي فكرة عن مدى وجود الأحماض الدهنية الطيارة (ذات السلسلة القصيرة) في المادة الدهنية، بينما Polenske يعطي فكرة عن مدى وجود الأحماض الدهنية الطيارة في المادة الدهنية.



جدول (4 - 7)

قياس الصفات العامة للدهون

نوع القياس	الطريقة
الأحماض الدهنية الحرة - التزنخ	الرقم الحامضي
الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة	الرقم Reichert Meissel
نسبة عدم التشبع	الرقم اليودي
معدل الحجم الجزيئي للأحماض الدهنية	الرقم (التصبن)
الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية	الرقم الاستيلي

جدول (4-8)

الثوابت الكيميائية لبعض أنواع الدهون

الرقم الاثيلي	الرقم اليودي	الرقم التصبن	Reichert Meissel	الرقم الحامض	الدهن
2.6	65 - 47	203 - 195	0.8 - 0.5	0.8 - 0.5	دهن الخنزير
-	69 - 65	198 - 194	0.55 - 0.25	-	الشحم البشري
8.6 - 2.7	42 - 53	200 - 196	-	0.25	الشحم البقري
8.6 - 1.9	28 - 26	230 - 210	35 - 17	35 - 4.5	دهن الزبد
11 - 10	88 - 79	196 - 185	1.5 - 0.6	1 - 0.3	زيت الاثيل
2.5 - 21	111 - 103	196 - 194	095	0.9 - 0.6	زيت بذور القطن
4.0	202 - 175	195 - 188	095 3.5-1		زيت الكتان
150 - 146	84	183 - 175	1.4	0.8 - 0.12	زيت الخروع

مسألة :

تم تفاعل زيت الزيتون مع الايودين (Iodine) حيث امتص 578 مغم من I_2 بواسطة 680 مغم من الزيت.

أ - ما هو عدد الأواصر المزدوجة في جزيئة الكليسيريد الثلاثي ؟

ب - ما هو رقم اليود للزيت ؟

الحل :

أ - إن كل مول من I_2 يضاف إلى الأصرة المزدوجة

$$\frac{\text{وزن } I_2 \text{ بالغرام}}{884 \text{ غم من الزيت}} = \frac{0.578 \text{ غم } I_2}{0.680 \text{ غم من الزيت}}$$
$$\frac{(0.578) (884)}{(0.680)} = \text{الوزن (غم) الممتص}$$

$$751.4 \text{ غم } I_2 / \text{مول من الزيت} =$$

$$253.8 = (126.9) (2) = I_2 \text{ الوزن الجزيئي}$$

$$2.96 \text{ مول } I_2 / \text{مول من الزيت} = \frac{75.4 \text{ غم } I_2}{253.8 \text{ غم/مول}}$$

لذا، فالمعدل لذلك أن هناك ثلاثة أواصر مزدوجة/ جزيئة كليسيريد ثلاثي

ب - يعرف رقم اليود بأنه عبارة عن 1 غم من الايودين الممتص/ 100 غم من الزيت أو الشحم.

$$100 \times \frac{751.4}{884} = \text{رقم اليود}$$

$$85 =$$

مسألة :

250 ملغم من زيت الزيتون النقي يتطلب 47.5 ملغم من الـ KOH للحصول على تصوبين كامل. احسب معدل الوزن الجزيئي للكليسيريدات الثلاثية في زيت الزيتون ؟

الحل :

$$\text{كمية الـ KOH المطلوبة} = \frac{47.5 \times 10^{-3} \text{ غم}}{56 \text{ غم/مول}} = 8.482 \times 10^{-4} \text{ مول}$$

ويتطلب ثلاثة مولات من الـ KOH لكل مول من الكسيرايد الثلاثي :

$$\therefore \text{كمية الكسيرايد الثلاثي} = \frac{10^{-4} \times 8.482}{3} = 10^{-4} \times 2.827 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$\text{إذ الوزن الجزيئي} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن المولات}}$$

$$\therefore \text{الوزن الجزيئي} = \frac{10^{-3} \times 250}{10^{-4} \times 2.827} = 884$$

أو بصورة عامة :

$$\text{الوزن الجزيئي (المعدل)} = \frac{1000 \times 56 \times 3}{\text{عدد التصوين}}$$

$$= \frac{168.000}{\text{عدد التصوين}}$$

$$\text{عدد التصوين لزيت الزيتون} = \frac{47.5 \text{ مغم من الـ KOH}}{0.25 \text{ غم من الزيت}}$$

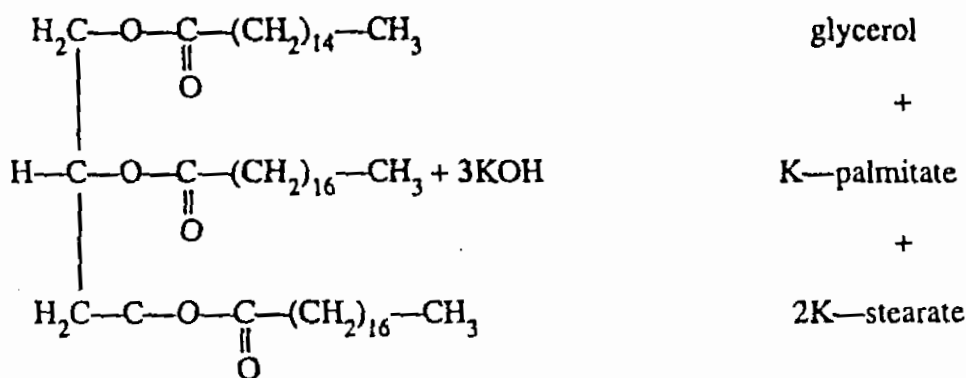
$$884 = \frac{168.000}{190}$$

مسألة :

أحسب رقم التصوين للـ Palmitodistearin

الحل :

يوضح الشكل التالي تصوين الـ Palmitodistearin :



يتطلب للتصوبن ثلاثة مولات من KOH وكما هو معروف فرقم التصوبن عبارة عن عدد المغمومات من الـ KOH لتصوبن 1.0 غم من الكليسيريد الثلاثي.

الوزن الجزيئي للـ KOH = 56

الوزن الجزيئي للـ Palmitodistearin = 862

(3) (56) = 160 غم من KOH المطلوب لتصوبن 862 غم من الكليسيريد الثلاثي.

$$194.9 = \frac{10^3 \times 168 \text{ مغم من الـ KOH}}{862 \text{ غم من الكليسيريد الثلاثي}}$$

إذا رقم التصوبن = 194.9

4 - 5 الفوسفو كليسيريدات Phosphoglycerides

هناك أنواع مختلفة من الكليسيريدات التي يدخل في تركيبها حامض الفوسفوريك وغيرها من المكونات في إحدى المجموعتين الهيدروكسيلية الموجودتين في الموقع الفا أو ميتا، ويسمى المركب الأولي بحامض الفوسفاتيدك "Phosphatidic acid"، ترتبط مجموعة الفوسفات مع مجموعة هيدروكسيلية طرفية للكليسيريد الثنائي.

تتكون من حامض الفوسفاتيدك مركبات استيرية مختلفة تسمى بالفوسفاتيدات (Phosphatides)، حيث ترتبط مجموعة الفوسفات مع مركبات نتروجينية مثل الكولين

والسيرين والايثانول امين فيسمى الفوسفاتيديل كولين بالليسيثين Lecithin.

توجد الدهون الفوسفاتية في الأغشية الخلوية وهي كما ذكرنا استرات حامض الفوسفاتيديل مع الكولين والايثانول امين والسيرين والايثانوسيتول، بينما الكارديولين أحد المكونات الأساسية للغشاء المايثوكوندرى ويتكون من جزيئات حامض الفوسفاتيديل ترتبط بالجسر الكليسرولي "Glycerol bridge".

لهذه الدهون أهمية فسلجية داخل الجسم وهي توجد بصورة عامة في جميع الأنسجة الحيوانية وخاصة المخ والأعصاب والقلب والكبد وصفار البيض.

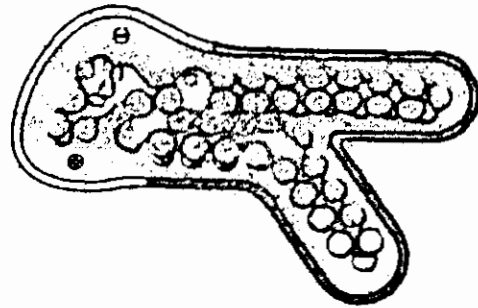
تضم الفوسفو كليسيريدات الثلاثة الرئيسية في جزيئاتها وحدات من الكولين (Choline)، والايثانول امين (Ehanol amine) أو السيرين لتكون المركبات التالية :

أ - الفوسفاتيديل كولين (ليسيثين).

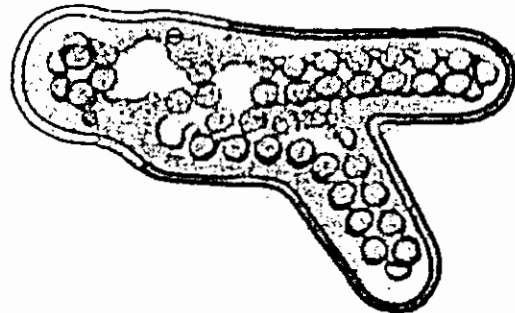
ب - الفوسفاتيديل ايثانول امين.

ج - الفوسفاتيديل سيرين.

Phosphatidyl
ethanolamine (cephalin)



Phosphatidyl choline
(lecithin)



4 - 5 - 1 الفوسفاتيدات الخالية من النتروجين

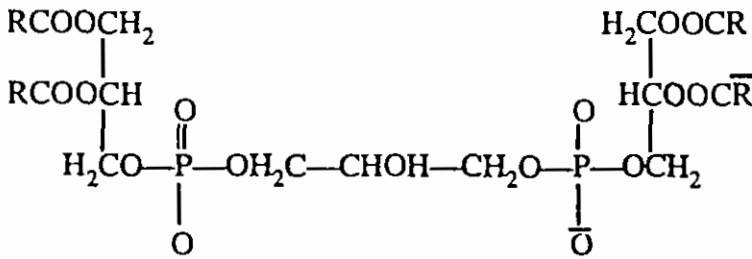
1 - الكليسرول ثنائي الفوسفاتيديل Phosphatidyl glycerols

تنضم هذه المركبات الفوسفاتية الموجودة في الطبيعة إلى تلك المجموعة التي لا تحتوي على المكون النتروجيني ويشمل تركيبها الجزيئي :

أ - الكليسرول.

ب - حامض الفوسفاتيدك (جزيئتان).

ج - الحامض الدهني.



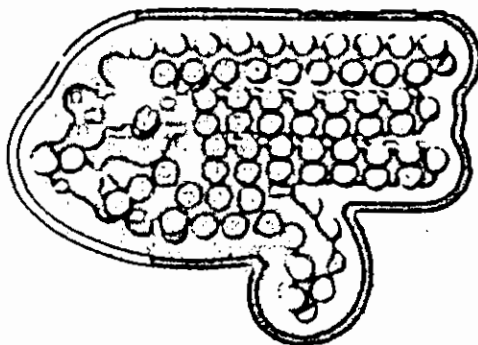
Diphosphatidyl glycerol

ومن الأمثلة على هذا النوع من الفوسفاتيدات الكارديولين (Cardiolipin) المستخرجة من الأنسجة القلبية ويتميز هذا النوع بصفاته المناعية التي تستعمل لتشخيص مرض السفلس والكارديولين يوجد بكميات قليلة في النباتات، وهي مركبات تحتوي على جزيئة من الكليسرول مع جزيئتين من حامض الفوسفاتيدك.

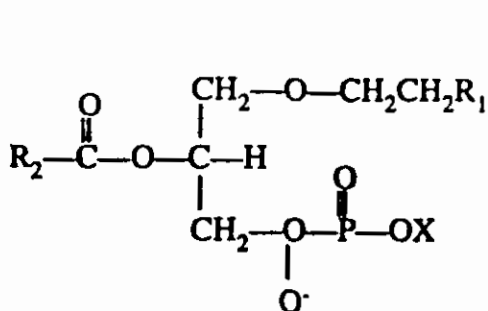
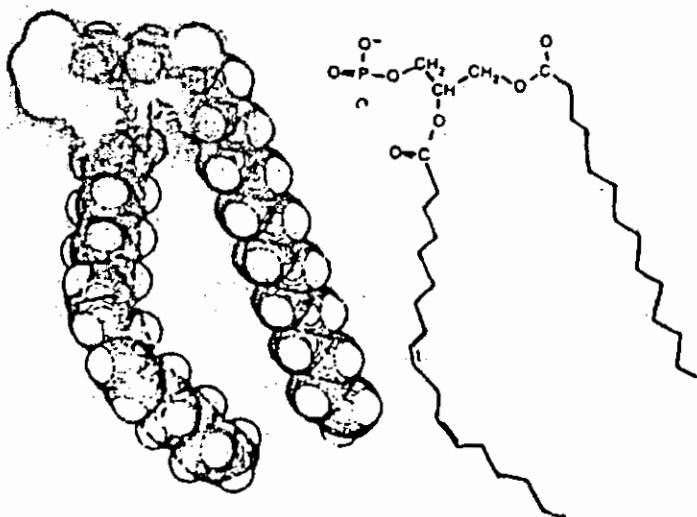
2 - الفوسفاتيدك الاحادي الكليسرولي Monophosphatidyl glycerol

وهي مركبات موجودة في النباتات تحتوي على جزيئة واحدة من حامض الفوسفاتيدك (Phosphatidic acid)، وعند تحليلها المائي تولد الكليسرول والاحماض الدهنية وحامض الفوسفوريك.

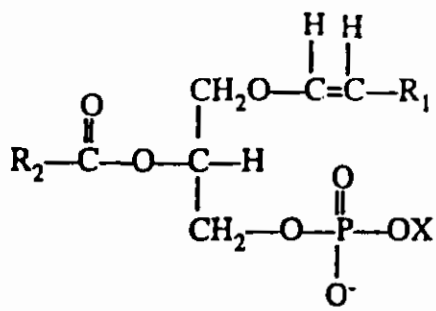
Cardiolipin



Phospatidic acid

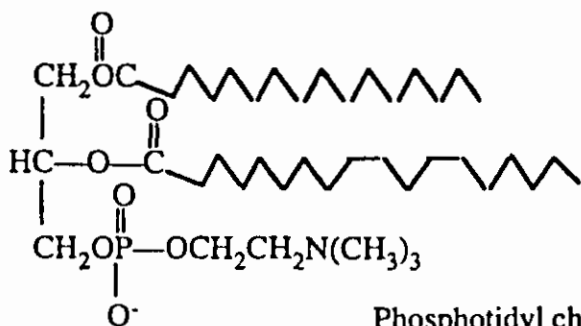


Phospholipid with an alkyl ether



Phospholipid with an alkenyl ether

Phospholipids with alkyl or alkenyl ether substituent

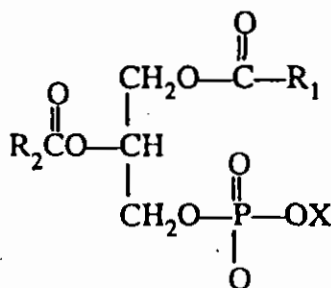


Phosphotidyl choline

عن Zubay

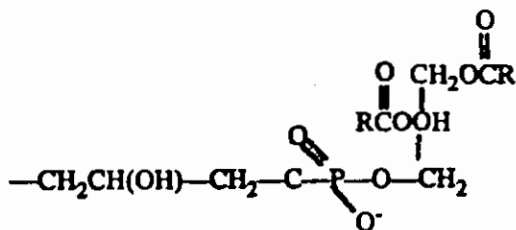
جدول (4 - 9)

الاصناف الرئيسية للدهنيات الفوسفاتية عن Zubay

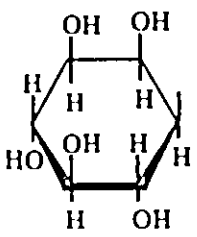


X Substituent		
Name of X—OH	Formula of X	Name of Phospholipid
Water	—H	Phosphatidic acid
Choline	—CH ₂ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	Phosphatidylcholine (lecithin)
Ethanolamine	—CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	Phosphatidylethanolamine
Serine	—CH ₂ —CH(NH ₃ ⁺)COO ⁻	Phosphatidylserine
Glycerol	—CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	Phosphatidylglycerol

Phosphatidyl glycerol



Diphosphatidylglycerol
(cardiolipin)

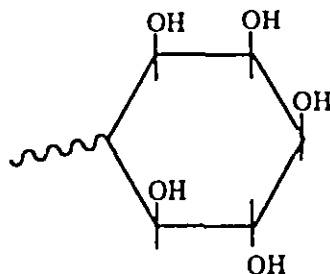
X Substituent		
Name of X—OH	Formula of X	Name of Phospholipid
myo-Inositol		Phosphatidylinositol

4 - 5 - 2 الفوسفواينوسايتيدات Phosphoinositides

وهو الفوسفوتيدات التي لا تحتوي على المشتق النتروجيني لحامض الفوسفاتيديك بل على الاينوسيتول (Inositol) وعند تحليل هذا المركب مائياً يتكون :

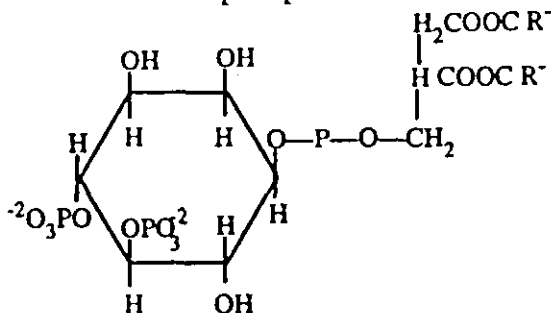
أ - 1 مول كليرول.

ب - 1 مول من الكحول ذي الست مجاميع هيدروكسيلية (Myoinositol).



ومن الامثلة على هذه المركبات :

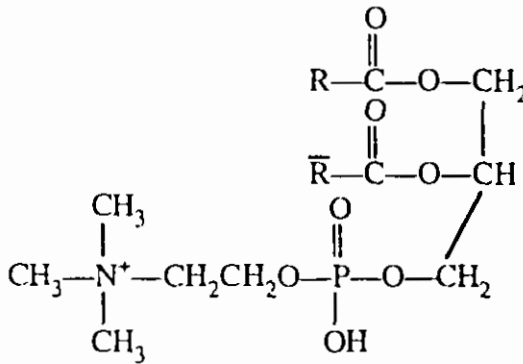
L - Phosphatidyl - Myo - Inositol 4.5 - Diphosphate :



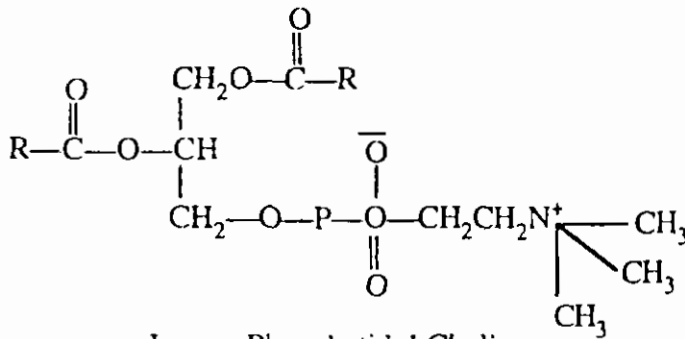
L - Phosphatidyl - Myo - Inositol 4.5 - Diphosphate

α - الليسيثين Lecithin

ينتشر الليسيثين في جميع أنسجة الكائنات الحية وتوجد نسبة واضحة منه في المخ والكبد والكلى وصفار البيض كما يحتوي زيت الذرة على الليسيثين وكذلك في فول الصويا. ويمكن تشبيه الليسيثين بالفوسفوليبيدات أحادية الامين (Monoamino Phos-phatides) حيث يوجد الفسفور والنتروجين بنسبة 1 : 1، ومن الناحية الكيميائية يسمى هذا المركب بالفوسفو تيديل كولين (Phosphatidyl choline).



Lecithin

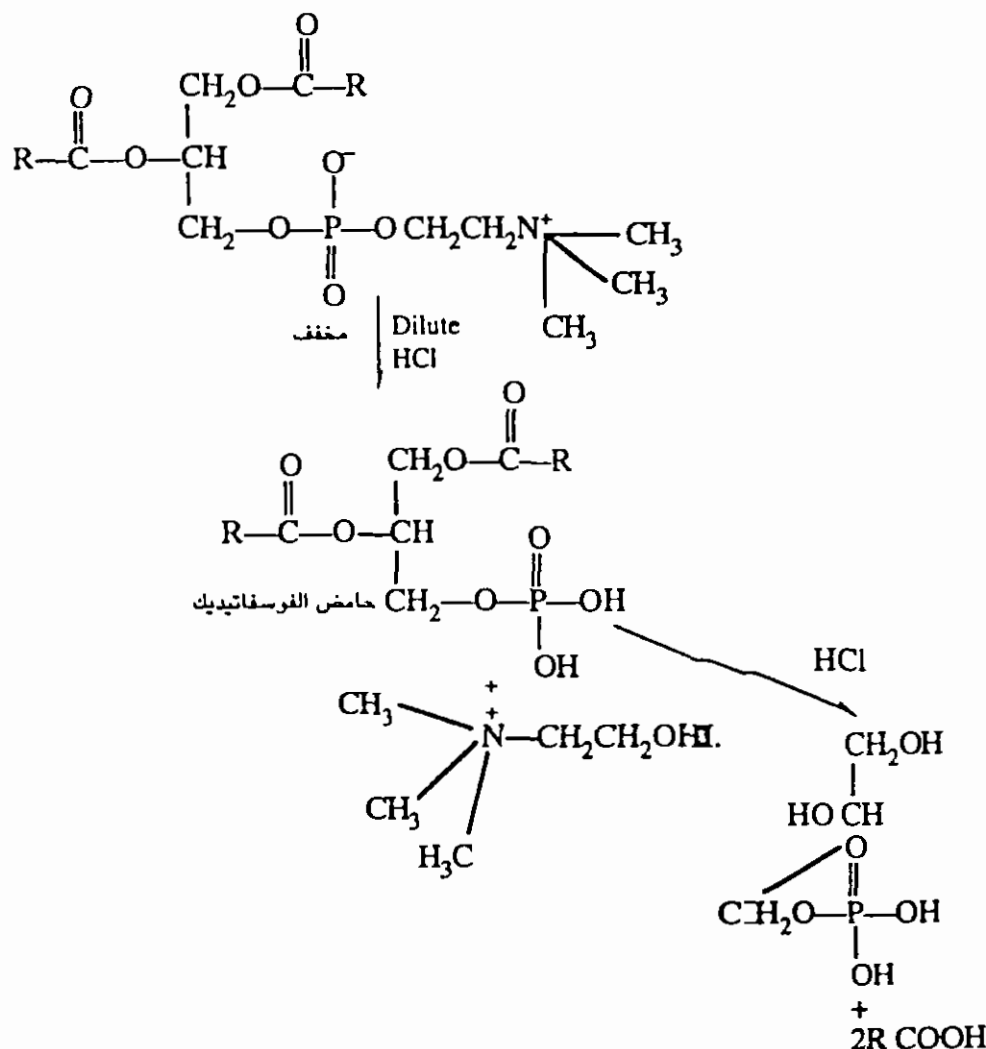


L - α - Phosphatidyl Choline

ويعتبر الليسيثين منظفاً قوياً جداً، قادر على إضعاف التوتر السطحي للماء، وكذلك يعتبر من العوامل المستحلبة إذ يساعد على ذوبان الكولستيرول في المارة. كما يلعب دوراً هاماً في العمليات الحياتية للدهون، وينظم عملية التنافذ في أغشية الخلايا ويساهم بكثرة ضد تراكم الشحوم في الكبد.

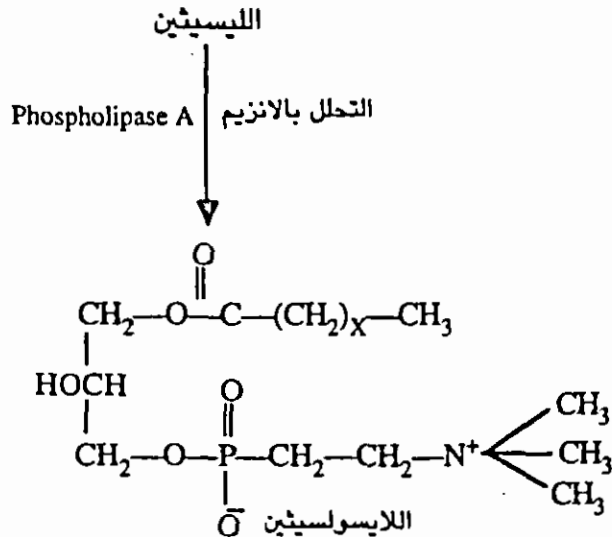
أما صفات الليسيثين فهي عديدة، فهو على شكل مادة برفينية عديمة اللون يتأثر بسرعة في الضياء والهواء حيث يتحول إلى مادة غامقة تذوب في جميع المذيبات العضوية عدا الاسيتون، وتتميز كذلك بكونها مادة شمعية لزجة القوام تكون محلولاً غروباً مع الماء.

كما يتميز الشكل المتعادل (الشكل الزوييريوني) لهذا المركب بكونه ناتج عن وجود قاعدة قوية وحامض قويين، وبدرجات الأس الهيدروجيني تتأين كلا المجموعتين.



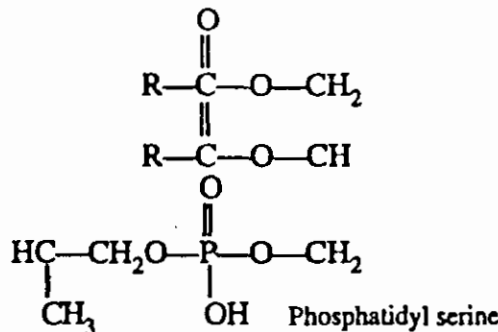
يتحلل الليسيثين مائياً مكوناً اللايسوليبيثين Lysolecithin ذا المفعول السام في

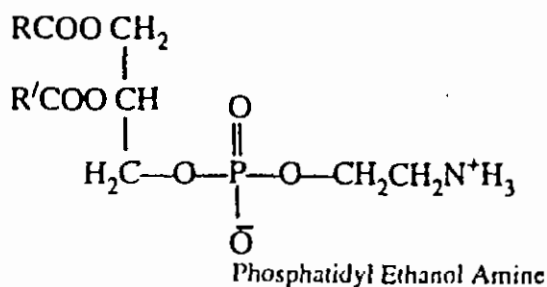
الجسم يعمل على تشقق كريات الدم الحمراء بفعل إنزيم خاص يوجد في الدماغ والبنكرياس يزيل أحد الأحماض الدهنية ويعتقد أن السمية الموجودة في سم الأفعى تعود إلى وجود الإنزيم Phospholipase A الذي يقوم بتحويل :



الكيفالين Cephalin

وهو تابع إلى مركبات الفوسفاتيديل المسماة بـ Phosphatidyl serine أو Phos- phatidyl Ethanolamine وهي لا تذوب في الأسيتون فتختلف عن الـ Lecithin في عدم قابليتها على الذوبان في الكحول، إلا أنها تذوب في الإيثر والكلوروفورم وتكون مع الماء محلولاً هلامياً ويوجد في أنسجة المخ وأنسجة أخرى، وتوجد في جميع الأنسجة وبصورة خاصة مركزة في الدماغ والأنسجة العصبية.

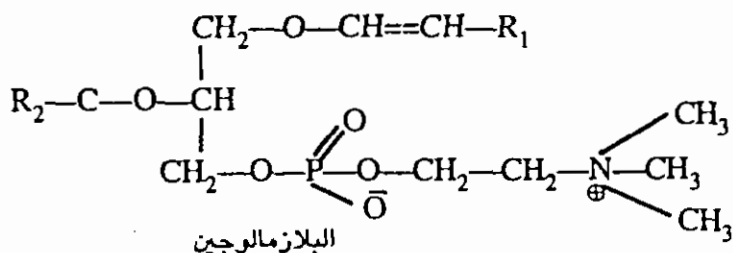




وتتأين هذه المركبات في درجة الأس الهيدروجيني الفسيولوجي ونظراً لكون مجموعة الأمين الأولية أقل قاعدية من المجموعة الأمونية الرباعية، لذا فإن هذين المركبين أكثر حامضية من الفوسفاتييدات التي تحتوي على الكولين.

3 - 5 - 4 البلازمالوجينات Plasmalogins

تحتوي هذه الدهون الفوسفاتية على قاعدة نيتروجينية واحدة من نوع الكولين أو الإيثانول أمين أو السيرين، وتوجد بها وحدة الدهايد ذات سلسلة طويلة ويرتبط الالدهايد مع مجموعتي كحول الكليسرول. وتنتشر هذه المركبات في أنسجة الحيوانات المختلفة وتختلف عن السيفالين Cephalin والليسيثين بوجود آصرة ايثرية بالشكل التالي، حيث الايثر الالكلي متصل بالموقع الالفا للكليسرول.



وكذلك تختلف في كون رابطة الاسيتال الدهايد للحامض الدهني تحل محل مجموعتي الحامضين الدهنيين.

ويمكن تعريف البلازمالوجين بأنها تلك المركبات الفوسفاتية التي فيها الايثر غير المشبع على الموقع α عوضاً عن الأحماض الدهنية، وأن الآصرة الايثرية ثابتة تجاه درجات الأس الهيدروجيني العالية وتعطي هذه الآصرة مجموعة الالدهايد وهناك

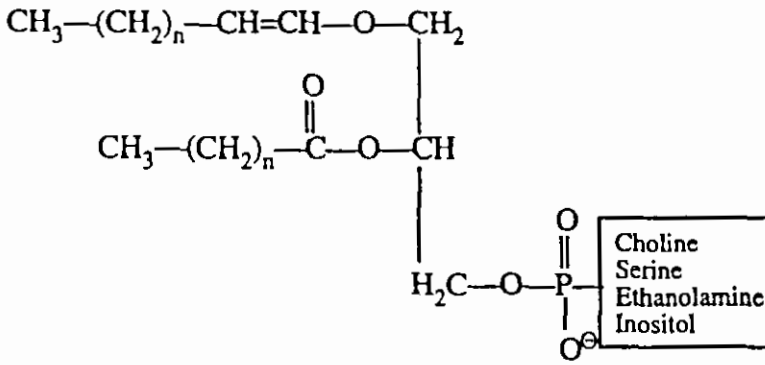
أنواع عديدة من البلازمولوجين منها التي تحتوي :

1 - الفوسفاتيديل ايثانول امين.

2 - الفوسفاتيديل كولين.

3 - الفوسفاتيديل سيرين.

ووجد أن الايثانول امين هو الاكثر انتشاراً في الدهون الفوسفاتية. ويكون البلازمولوجين بالطبيعة بشكل L- ويكثر في الدماغ والقلب ولا يوجد في الانسجة غير الحيوانية.



إلا أنه أحد المكونات الرئيسية للانسجة العصبية.

مكونات البلازمالوجين

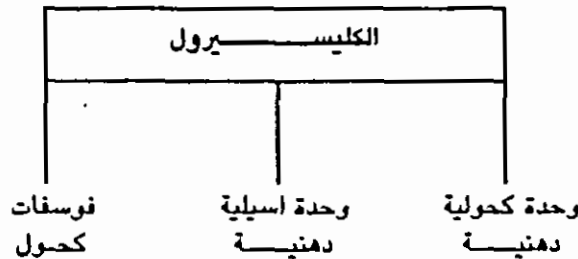
2 - كحول دهني.

1 - الكليسيرول.

4 - فوسفات.

3 - الاسيل الدهني.

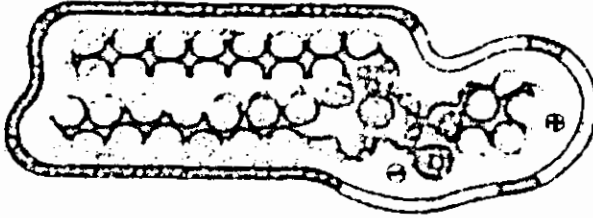
5 - كحول.



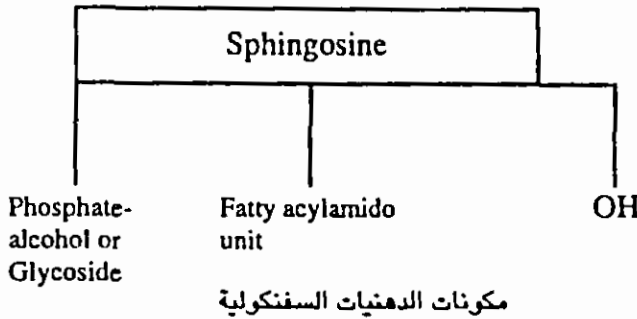
4 - 6 الدهون السفنكولية Sphingolipids

هناك نوعان من الدهون يعتمدان على الاسفنجوسين ويكونان الجدران الخلوية :

1 - السفنكوميلين Sphingomyelins



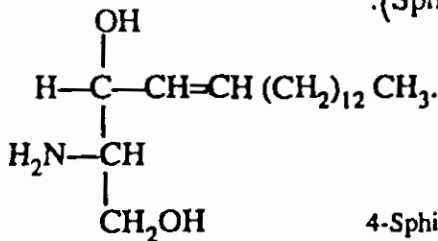
ب - السيربيروسيدات Cerebrosides



الدهنيات السفنكولية Sphingolipids

وتحتوي هذه المشتقات على الكحول الاميني "Sphingosine" وسلسلة كربونية طويلة لها مجموعة امين وكحول ويرتبط الحامض الدهني بمجموعة الكحول الثاني، أما السكريات فترتبط مع مجموعة الكحول الاولى علماً بأن هذه الدهون لا تحتوي على الكليسيرول.

توجد هذه الدهون في المصادر الحيوانية، بينما المصادر النباتية تحتوي على مشتقاتها غير المشبعة، وتتميز أيضاً في الأغشية الحيوانية. ويسمى المركب الاساسي لها بـ Sphingenine (يطلق عليه Sphingosine).



4-Sphingenine. (Sphingosine)

وأكثر المركبات انتشاراً في الدهون السفنكولية هي "Sphingosine" ذات الـ 18 ذرة كربون، وهناك متناظرات لهذا المركب ذات ذرات كربون C17 ، C19 ، C20 توجد في السفنكوليبيدات الموجودة في الطبيعة.

ويمكن تقسيم الدهون السفنكولية إلى مجموعتين أساسيتين :

(1) الدهون السفنكوفوسفاتية Sphingophospholipids

ليبيدات فوسفوتية تحتوي على السفنجوسين مثل Sphing myelin

الجدول (4 - 10)

Structure	Systematic Name	Common Name
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	4-Sphingenine	Sphingosine
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	Sphingenine	Dihydroshingosine
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	4-Hydroxy Sphinganine	Phytosphingosine

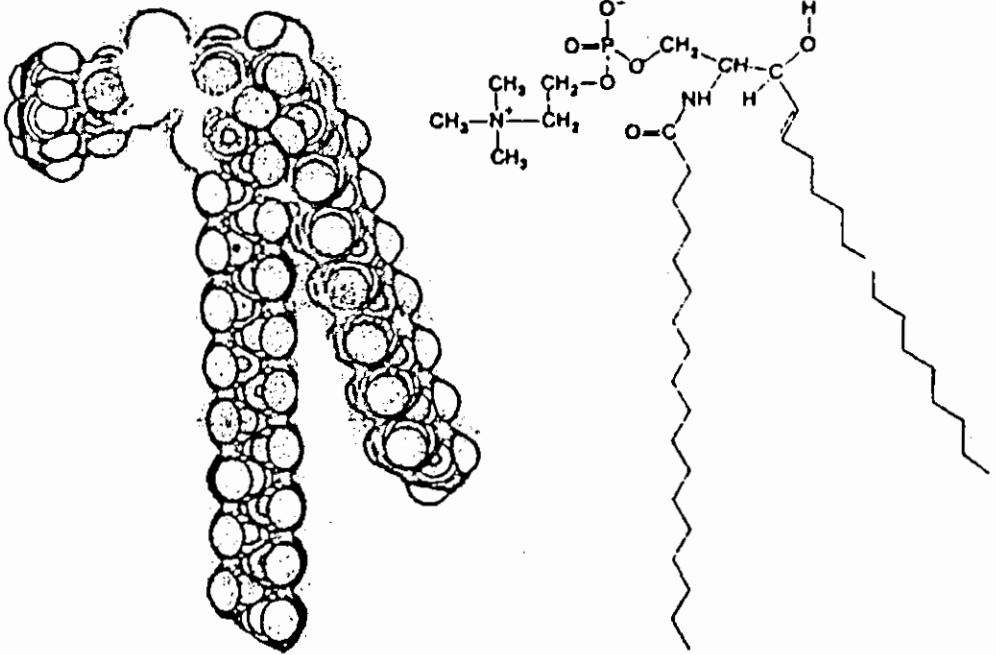
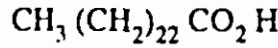
ويعتقد إضافة إلى ما ذكرناه أن السفنكومايلينات في الدماغ تحتوي على السفنكوسين غير المتشعب المسمى بديهيدرو سفنكوسين.

إن الوحدات الاسيالية في جزء اسيل اميدو للدهنيات السفنكولية ليست أحماض دهنية اعتيادية موجودة في الدهون المتعادلة.

فالحامض الدهني (28 ذرة كربون المسمى بحامض لكتوسيرك) يدخل في تركيب

الاسفنجومايلين وواحد في السيربروسيدات :

حامض لكتوسيرك



التركيب البنائي للسفنجومايلين

(ب) الدهونات السفنكو كربوهيدراتية Sphingolipids

(الدهنيات السكرية)

وهي من مشتقات السيراميد وتختلف عن السفنجومايلين "Sphingomyelins" بعدم احتوائها على الفسفور والقاعدة النروجينية الإضافية، ولكنها تحتوي على مول واحد أو أكثر من الكربوهيدرات. وتتجمع هذه المركبات بصورة غير اعتيادية وبكميات كبيرة في بعض الأمراض التي يحدث فيها اضطرابات في العمليات الحياتية للدهنيات:

١ - السيربروسيدات Cerebrosides ب - الكانكيو سايدات Gangliosides

ج - السيراميد ذو السكريات المتعددة Ceramide Oligosaccharides

1 - السوروبروسيدات Cerebrosides

وهي ليست في الحقيقة دهنيات فوسفاتية بل دهنيات كاربوهيدراتية وهي مركبات متنوعة تتميز جميعها باتصال السفنكوسين والذي يرتبط مع مجموعتها الأمينية حامض دهني ومع المجموعة الكحولية الأولية يتحد السكر الذي قد يكون الكالاكتوز أو الكلوكوز، وتختلف هذه المركبات عن بعضها حسب نوع الحامض الدهني والسكر.

بعد تحليل هذه المركبات مائياً يتكون :

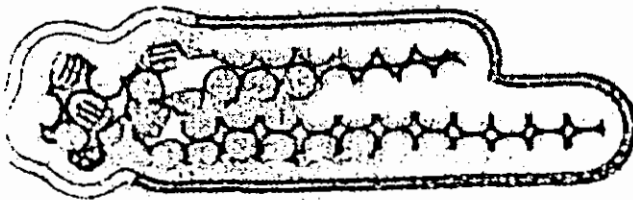
1 مول من السفنكوسين.

1 مول من الحامض الدهني.

1 مول من السكر الاحادي (الكالاكتوز هو الاكثر وجوداً من الكلوكوز).

وتتميز أحماضها الدهنية بكونها ذات سلسلة طويلة مثل حامض لكنوسيرك (Lignoceric).

توجد هذه المركبات في الانسجة الدماغية (المادة البيضاء في الدماغ) والكبد والطحال والكلية والرئة وصفار البيض وغيرها، فالسوروبوسيدات التي توجد في الدماغ تحتوي على الكالاكتوز، بينما التي توجد في الطحال تحتوي على الكلوكوز.

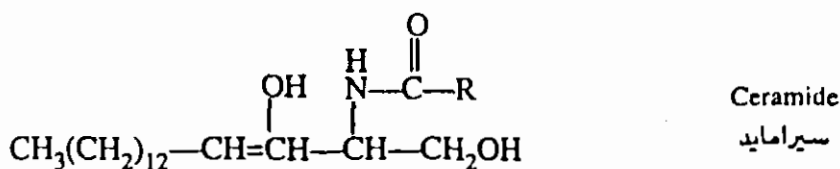


2 - الدهنيات الكاربوهيدراتية :

يوضح الشكل اعلاه السريبروسايد Cerebroside الذي يحتوي على سكر واحد كما في الكلوكوز وقد يحتوي السريبروسايد على الكالاكتوز، أما في الكانكليوسايدات فالحكسوز الموضح بالشكل يبدل بسلسلة من السكريات.

3 - السيراميدات Ceramides

وتطلق على مشتقات السفنكوسين التي منها أحماض اسيلية نتروجينية :

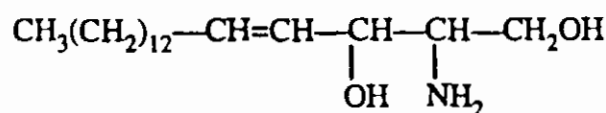


وتنتشر السيراميدات بصورة واسعة في الأنسجة النباتية والحيوانية وترتبط الأحماض الدهنية برابطة اميدية وتختلف هذه المركبات وفق أنواع الأحماض الدهنية الموجودة فيها.

وقد استخرج السيراميد الذي يحتوي على الكبريت بشكل السلفات من أظافر وشعر البقرة والحصان.

4 - السفنكوماييلينات Sphingomyelins

وهي من المجاميع الرئيسية للدهنيات السفنكولية وتتكون من السفنكوسين التي يرتبط بها الحامض الدهني ويتصل حامض الفوسفوريك مع مجموعة الكحول الأولى ومع الكولين، حيث يتصل الحامض الدهني بمجموعة الأمين الموجودة على السفنكوسين، كما يتصل الفوسفور كولين ليكون السفنكوسين محل الكليرول.



Sphingosine

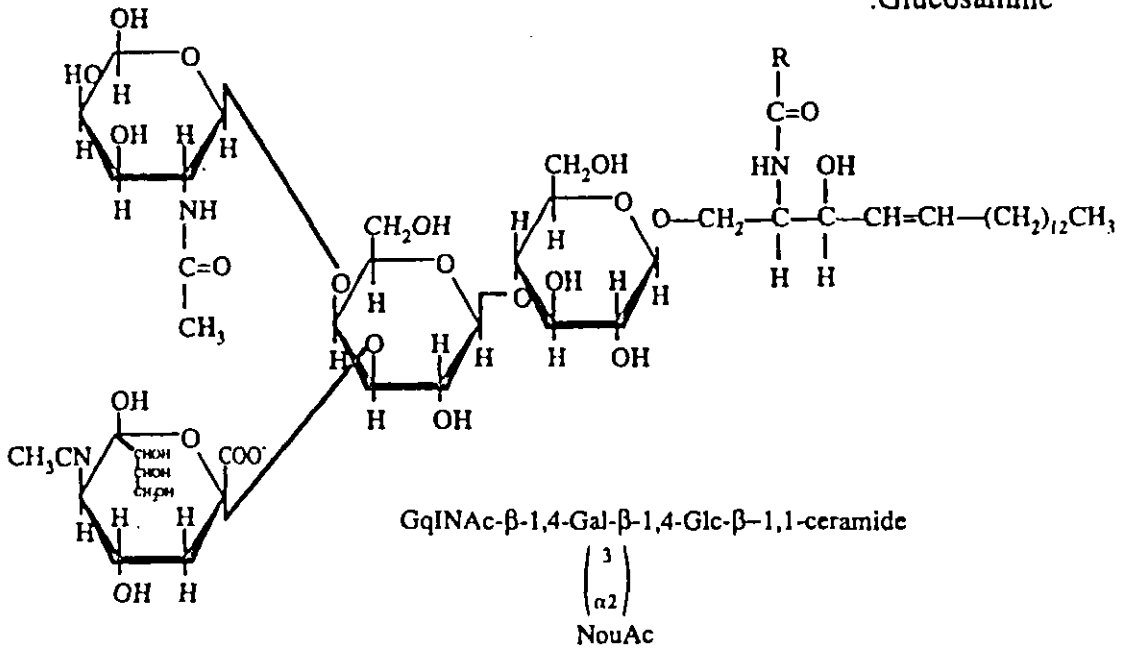
D—Erythro— 1,3-DiOH—2—Amino—4—Trans—Octa Decane

والحامض الدهني وحامض الفوسفوريك والكولين.

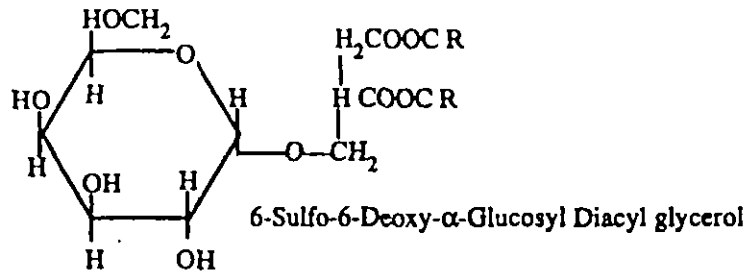
تنتشر هذه المركبات بكثرة في الأنسجة العصبية وخاصة المخ، فالأحماض الدهنية الموجودة تتمثل بالستيرك والنرثونك والبالمتك.

5 - الكانكليوسيدات Gangliosides

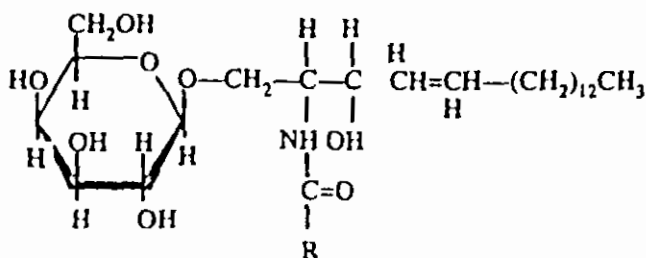
وتتركب من حامض الميورامك Muramic والسفنكوسين Sphingosine وحمض دهنية (الستيرك) وسكريات احادية مثل الكالاكتوز والكلوكوز او الكلوكوزامين Glucosamine.



وقد يكون الجزء الكربوهيدراتي للكانكليوسايدات متكوناً من الكلوكوز والكالاكتوز والـ N - acetyl galactose amine والـ N - acety neuraminic.

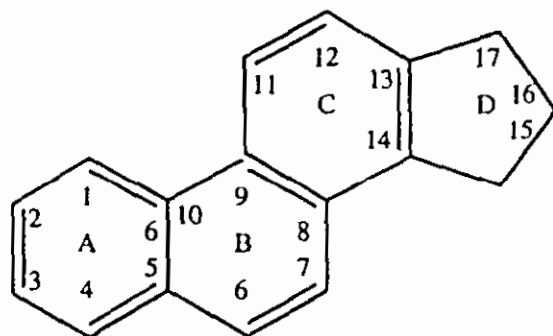


وهي سيراميدات معقدة تحتوي على سكريات سداسية متعددة مع حامض السيالك ومشتقات السكريات الامينية توجد بصورة مركزة في خلايا العقد العصبية والجهاز العصبي المركزي (الجزء الرمادي).

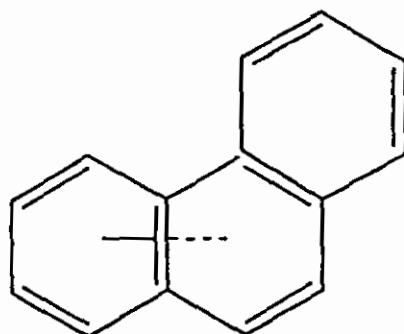


4-7 الستيرويدات Steroids

وهي الكحولات التي توجد إما بشكل حر أو متحد مع الأحماض الدهنية بشكل استرات، وتتركب من حلقة مشبعة من الـ Phenanthrene مكثفة مع حلقة خماسية، ويطلق على حلقة الستيرويدات بـ Cyclo pentano perhydrophenanthrene .



Cyclo Pentano Perhydro Phenanthrene



Phenanthrene

وهي مركبات اليفاتيكية عالية الوزن الجزيئي تتضمن جزيئاتها نواة الستيرويد المميزة، وهي أربع حلقات مرقمة، ويرمز للحلقات بالحروف A ، B ، C ، D ، متصلة مع بعضها بوضعية خاصة. ويشار إلى مجموعات المثلث الواقعة عند اتصال الحلقات باسم مجموعات المثلث الزاوية، وقد عرف بأن المجموعات المثلية التي تقع في نفس المستوى مع ذرات الهيدروجين بشكل «سز» Cis، فتدعى عندئذ ببيتا، أما إذا كانت بشكل مستوى متعاكس أي بشكل ترانس Trans فإنها تدعى بشكل ألفا، وأن أغلب الستيرويدات الموجودة في الطبيعة من نوع ترانس Trans (الفا) متصلة : ثلاث منها سداسية الأذرع، وأخرى خماسية. وتتميز العديد من الستيرويدات بنشاطات فسلجية

كبيرة وهي ذات تأثيرات مختلفة متشعبة (الهورمون الجنسي والفيتامين)، أحدهما ينشط القلب والآخر يمزق خلايا الدم الحمراء.

توجد هذه المركبات في جميع أشكال الكائنات الحية والنباتات والحيوانات والبكتيريا وهي من مشتقات هذه الحلقة التي تحتوي على 8 ذرات كربون غير متناسقة والتي من الممكن أن تكون 256 متناظر :

$$265 = 2^8$$

تلعب هذه المركبات أدواراً وظيفية مختلفة تعتمد على طبيعتها الكيميائية مثل الهورمونات، الفيتامينات، املاح الصفراء... الخ.

وتقسم هذه المركبات إلى :

أ - ستيرويدات حيوانية مثل الكولستيرول.

ب - ستيرويدات نباتية مثل الاركوستيرول.

وكذلك يمكن تصنيفها (الـ Steroids) إلى المركبات التالية :

أ - الاستيروولات Sterols (الكحولات الصلبة).

ب - أحماض الصفراء Bile (المرارة).

ج - الهورمونات الجنسية الذكرية.

د - الهورمونات الجنسية الانثوية.

هـ - هورمونات الادرنيالية.

و - فيتامين D_2 Vitamine D_2 .

ز - ساپونن Saponin .

ح - الكلايكوسيدات القلبية ومتفرقات مثل السايونن و digitoxigen .

ملاحظات عامة :

(1) توجد في ذرة الكربون (3) معوض أوكسجيني في جميع الستيروولات الطبيعية.

(2) وفي جميع الستيروولات مجاميع مثيلية ترقم بـ C_{18} ، C_{19} موجودتان على التوالي بذرتي الكربون 10، 13.

(3) حلقة A في الستيروجينات، اروماتيكية لذا فذرة الكربون 10 لا تحمل مجموعة مثيلية.

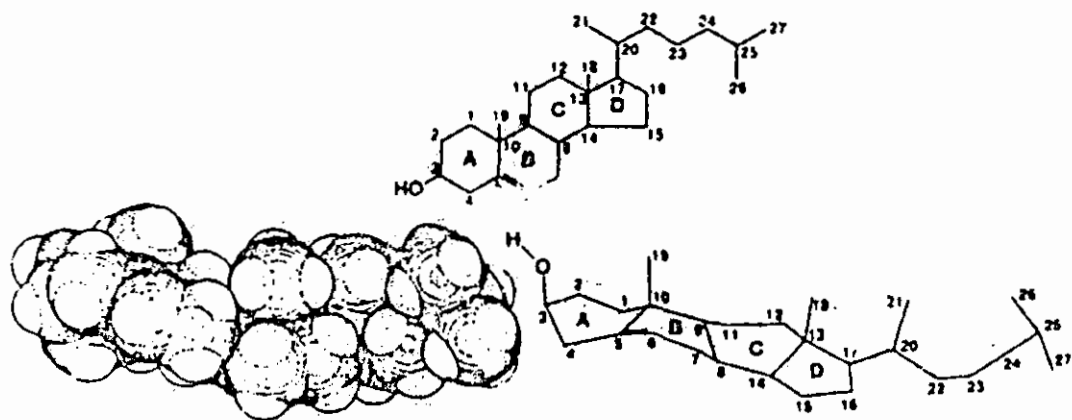
(4) المعوضات الاليفاتيكية في ذرة الكربون 17، تساهم في تقسيم الستيرويدات.

يمكن تقسيم الستيرويدات على أساس عدد ذرات الكربون في السلسلة الجانبية:

أ - في الستيرويدات 8 , 9 , 10 ذرات كربون في السلسلة الجانبية.

ب - خمسة ذرات في أحماض الصفراء.

ج - 2 ذرات كربون في الستيرويدات وفي البروجستيرون.



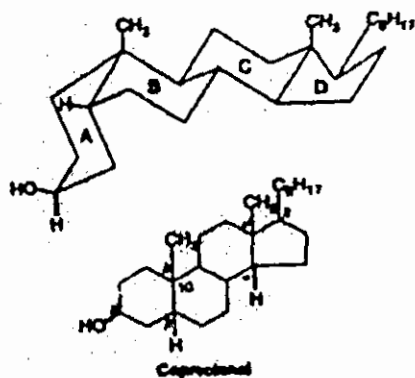
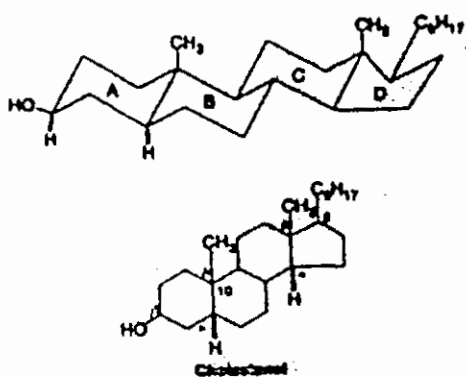
إن جميع حلقات الكولستيرول تكون بشكل ترانس Trans وإن ذرات الهيدروجين ومجاميع المثل المتصلة برؤوس جسور ذرات الكربون تكون معاكسة لجوانب الحلقات. يحتوى الكولستيرول على سلسلة جانبية تتألف من ثماني ذرات كاربون مشعبة.

4 - 7 - 1 الكولستيرول

وهو أحد الستيرويدات الحيوانية المهمة وعبارة عن نواة مشعبة بـ Phenanthrene مع رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون 6.5 مكشفة مع حلقة خماسية مشعبة في الموقع 2:1 من اصل Phenanthrene ، كما تحتوي على مجموعة جانبية متصلة بذرة الكربون رقم 17 ومجموعتي الـ Methyi متصلين في الموقع 10 , 13 المرقعتان 18 , 19. إن

حلقات الكولستيرول كلها مشبعة فيما عدا وجود رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون 5, 6 ومجموعة هيدروكسيل (بيتا) في الذرة 3.

يذوب الكولستيرول في الكلوروفوم والاسيتون والايثر ولكنه لا يذوب في الماء ويوجد في المخ، غدة فوق الكلية، الكلية الطحال، غشاء الكرات الدموية الحمراء وسائر الأغشية الخلوية.



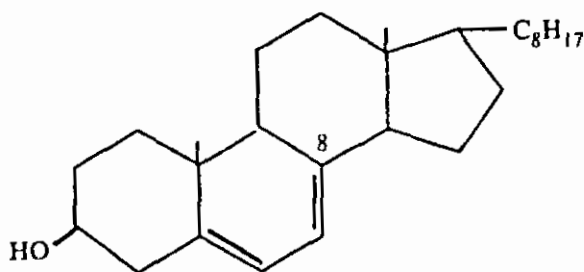
وهو أكثر الستيرويدات انتشاراً في الثدييات ويعتبر الكوليستيرول أحد مكونات جدار الخلية كما إنه أحد المولدات لكثير من أنواع الستيرويدات ويوجد في جميع الدهون الحيوانية كما في الدم والصفراء، ففي الدم توجد 2 / 3 الكوليستيرول بشكل استر بالأحماض الدهنية غير المشبعة.

وعند اختزال الأصرة المزدوجة يتكون مركبان كلاهما يتواجد في الطبيعة مثل

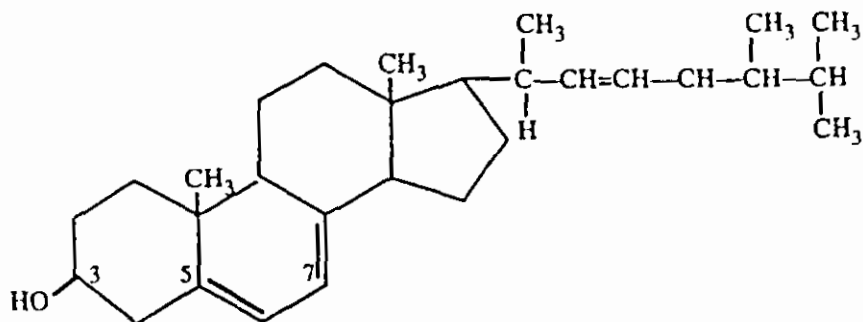
أ - Coprostanol (B) ويوجد في الغائط.

ب - B - Cholesterol (B - all 0) ويوجد في الدم والأنسجة الأولى.

أما الـ 7 - Dehydrocholesterol فيتكون أثناء أكسدة الكوليستيرول وتحتوي على زوج من الأواصر المزدوجة.



7 - Dehydro Cholesterol



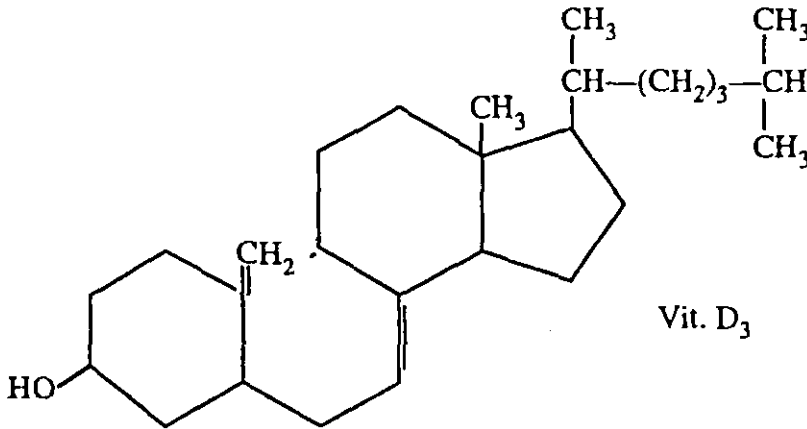
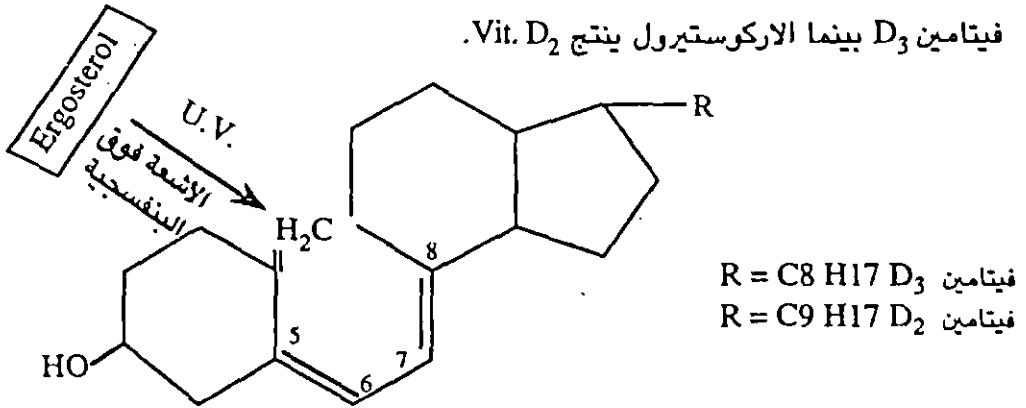
3,B - Hydroxy - 24 - Methyl - A^{5,7,22} Cholestatriene

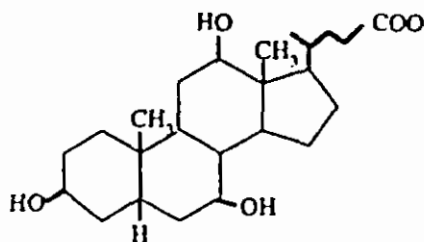
4 - 7 - 2 الاركوستيرون Ergosterol

وهو من الاستيرولات النباتية الذي يحتوي على الاواصر المزدوجة في الجزيئة ويقوم بوظيفة توليد Vit. D2 ويشبه هذا المركب بعدد اواصره المزدوجة الـ 7-Dehydrocholesterol.

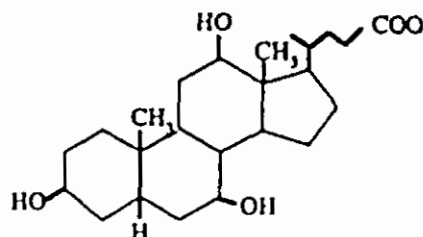
ويحتوي الاركوستيرون كبقية الاستيرولات النباتية أكثر من ذرات كربون في السلسلة الجانبية، إضافة إلى ذلك فهو يحتوي على أصرة مزدوجة في هذه السلسلة.

ونتيجة لوجود درجة واضحة من عدم التشبع في الحلقة B للاركوستيرون وكذلك لـ 7-Dehydrocholesterol الذي يؤدي إلى تكوين مركبين بواسطة الأشعة فوق البنفسجية يملكان نشاط الفيتامين D، فالـ 7-Dehydrocholesterol ولد فيتامين D₃ بينما الاركوستيرون ينتج Vit. D₂.

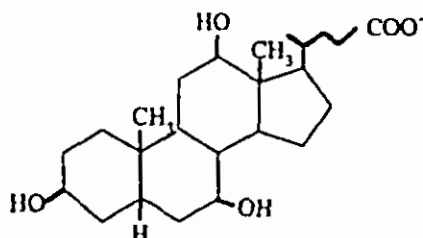




Cholic acid



Chenodeoxycholic acid



Deoxycholic acid

4 - 7 - 3 فيتامين D₂

يسبب النقص الحاصل في الفيتامين D₂ مرض الكساح وهو مرض يصيب الأطفال والرضع يتميز بالترسيب الخاطئ لفوسفات الكالسيوم والنمو الضعيف للعظام.

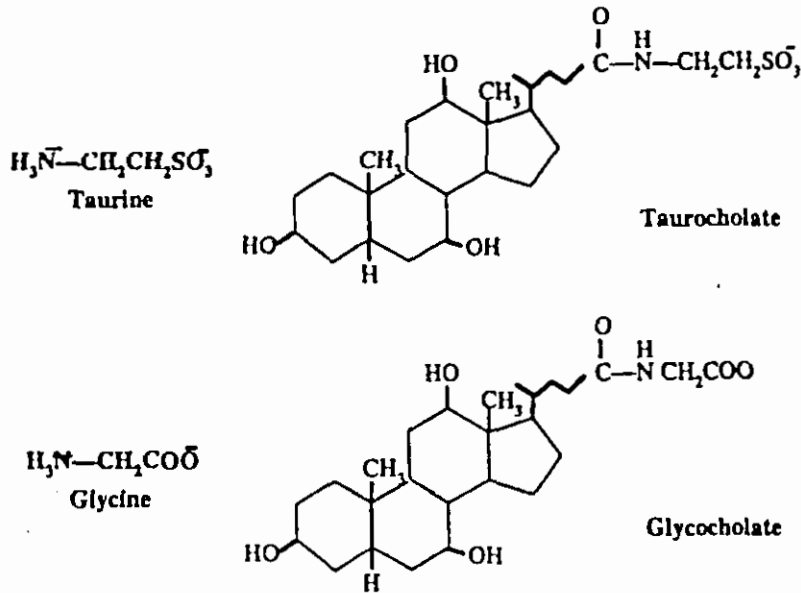
4 - 7 - 4 الأحماض الصفراء Bile Acids

من المركبات التي تحتوي على نواة الـ Sterols والموجودة في الصفراء والتي تتميز بأن السلسلة الجانبية المتصلة بذرة الكربون 17 قد أصبحت قصيرة (C₅) لانشقاقها بين ذرتي الكربون ورقم 24 , 25 إلى مجموعة كربوكسيلية وتقوم هذه الأحماض بدور المستحلب Emulsifier .

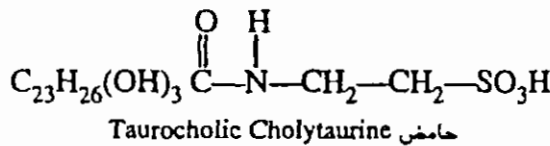
حامض الكوليك Cholic

يوجد هذا الحامض في المرارة على هيئة ملح الصوديوم الذي يستعمل كمستحلبات قوية للمواد الدهنية. ملح حامض الكوليك يشبه الصابون يحمل رأساً شديد القطبية ونهاية هيدروكربونية.

وهي من أكثر الأحماض انتشاراً في صفراء الإنسان مع وجود اختلاف كبير بينه وبين الأنواع الأخرى في كائنات حية أخرى.

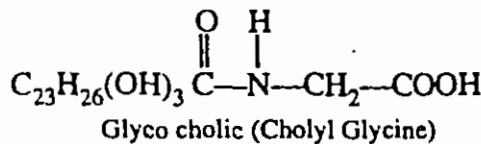


وتوجد أحماض الصفراء الرئيسية في الحيوانات العليا متحدة بشكل اميد مع الحامض الاميني الكلايسين Glycine أو التورين مكونة حامض glycocholic وحامض الـ taurocholic.



حامض الكلابكولييك Glycocholic

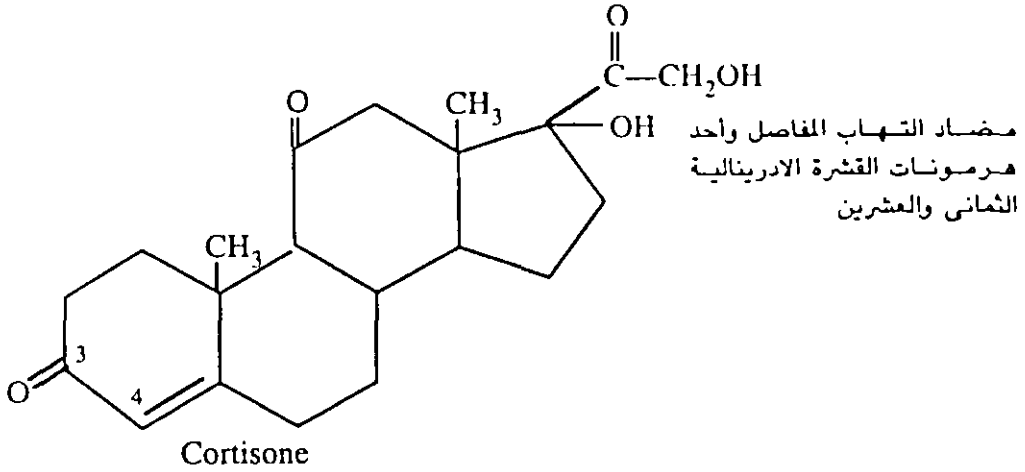
وينتج من اتحاد حامض الكولييك بالحامض الاميني Glycine عن طريق الأصرة الاميدية.



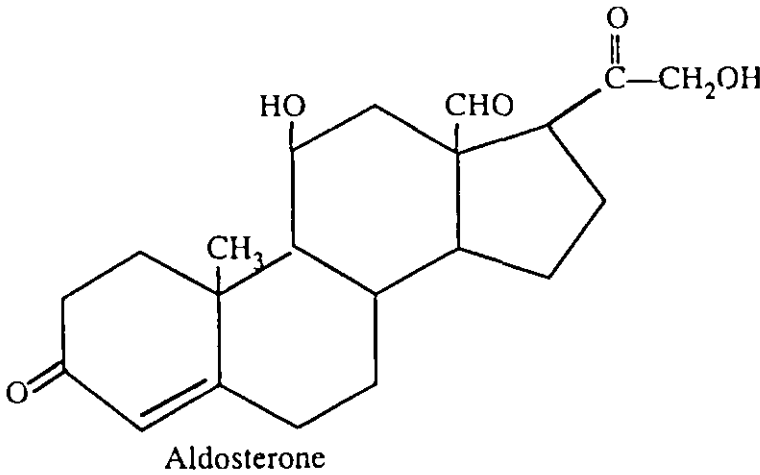
أو من اتحاد حامض الكولييك مع حامض التورين "Taurine"

4 - 7 - 5 الهرمونات الستيرويدية Stereoid Hormone

هورمونات الغدة الادرينالية Adrenal Hormones

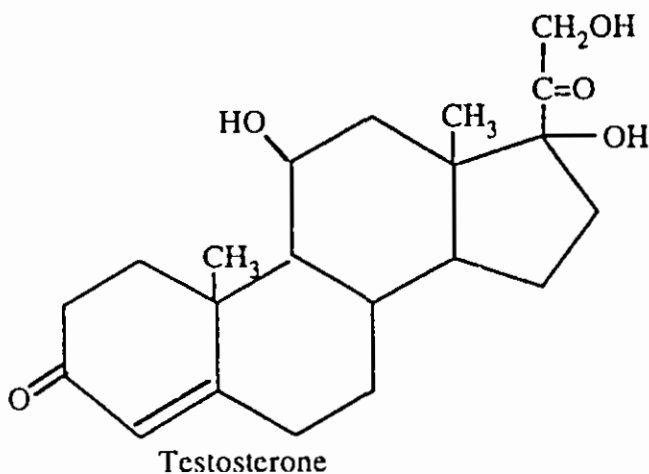


ويقوم هذا الهرمون بتنظيم ميزان الملح والماء وزيادة إعادة امتصاص أيونات وأيونات الكلور والبيكربونات بواسطة الكلية التي تؤدي إلى زيادة حجم الدم وضغطه .



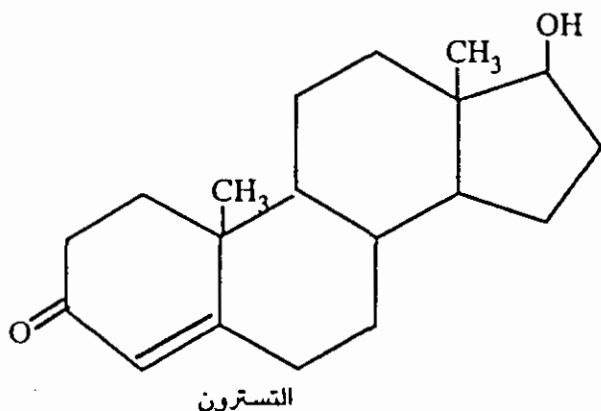
الكورتيزول Cortisol

وهو المركب المولد لكثير من الستيرويدات الهرمونية، ويحث عملية تكوين الكلوكون من مواد غير سكرية.



Testosterone الذكورية الهرمونات

تعمل على ظهور المميزات الذكرية وعلى تنشيط بناء البروتينات مثل التسترون وهي لا تحتوي على سلسلة جانبية.

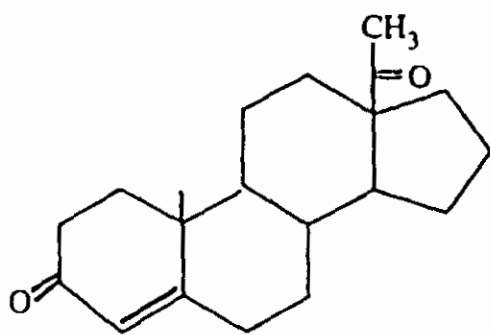


ينظم هرمون التسترون تنمية الأعضاء التناسلية وصفات الجنس الثانوية

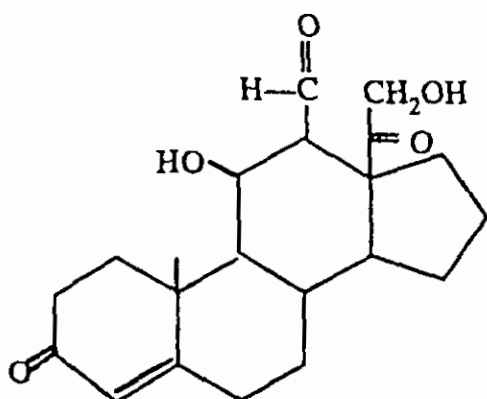
وهو من الاندروجينات Androgens التي تحتوي على C_{19} ، والذي يتولد في الخصيتين والذي لا يحتوي على سلسلة جانبية.

الهرمونات الانثوية :

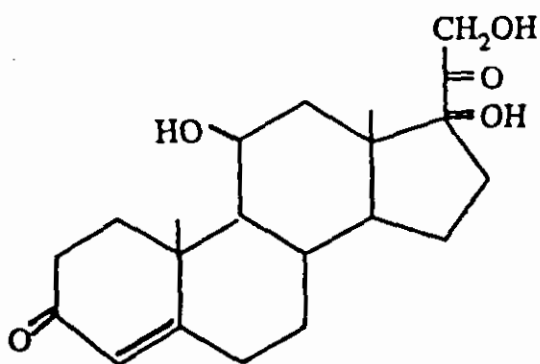
البروجستيرون (هرمون الحمل) ويفرز بواسطة الجسم الأصفر.



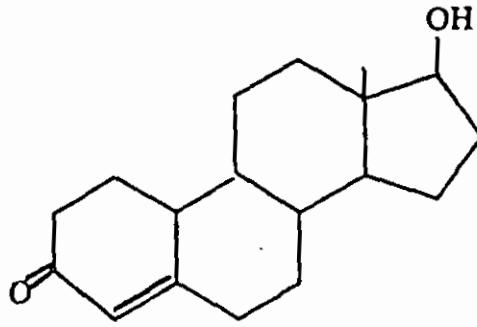
Progesterone



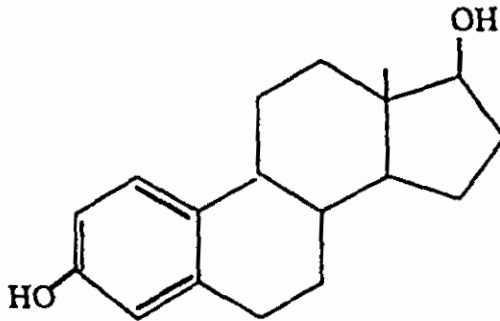
Aldosterone (a mineralocorticoid)



Cortisol (a glucocorticoid)



Testosterone (an androgen)

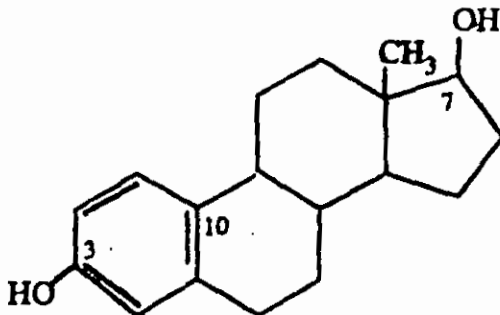


Estradiol (an estrogen)

ويتركب حياتياً في سطح المبيض والمشيمة ويحتوي على ذرتي كربون في السلسلة الجانبية وتعمل على تهيئة النشاط المخاطي للبطن للرحم لاستقبال البويضة المخصبة والمحافظة على الحمل.

Estradiol 17 - β

ويصنع في المبيض ويتميز بحلقة A الاروماتيكية والتي لا تحتوي في الذرة D على مجموعة مثيلية.

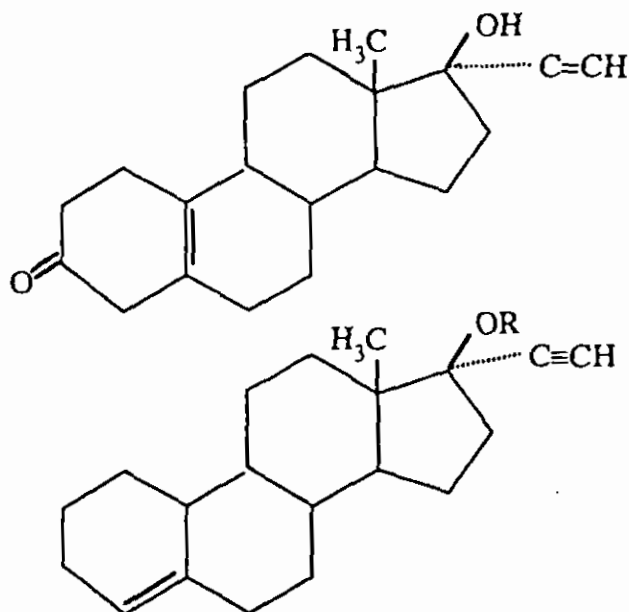


حبوب منع الحمل :

تركيب من :

١ - الاستروجين.

ب - البروجستين الصناعي Norethynodrel synthetic progestin.

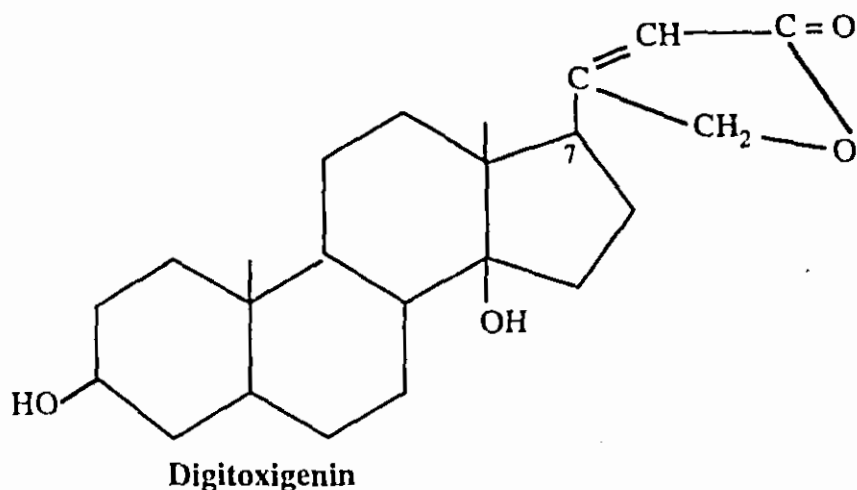


R—H, Northindrone

R—C(=O)—CH₃, Norethindrone acetate

الديجستوكسيجينين Digitoxigenin

من الادوية التي تستعمل لتنشيط الانسجة القلبية تحتوي في تركيبها البنائي على حلقة لاكتون من نوع ٢ متصل بالذرة الكربونية 17.



ويوجد في العديد من النباتات السامة فهو يحفز ميكانيكية العصب الرثوي المعدي ويزيد من ضربات القلب، وفي الجرعة العالية يكون ساماً جداً.

4 - 8 التربينات

مركبات واسعة الانتشار وتشمل مركبات مختلفة منها الكافور والمطاط والاصباغ النباتية كما تـُوجد في الطعاطا والكاروتين في الجزر مولد فيتامين A، والفاينول "Phytol" الموجود في مادة الكلوروفيل والزيوت العطرية والسكويلين الذي يوجد في كبد سمك القرش، ومركب وسطي في البناء الحيائي في داخل الجسم.

أقسام التربينات :

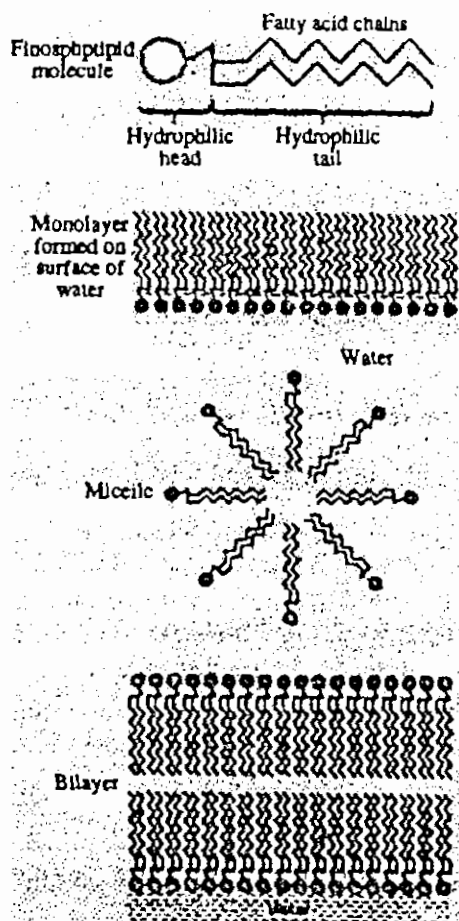
وتقسم هذه المركبات معتمدة على عدد وحدات Isoprene الموجودة في القسم .

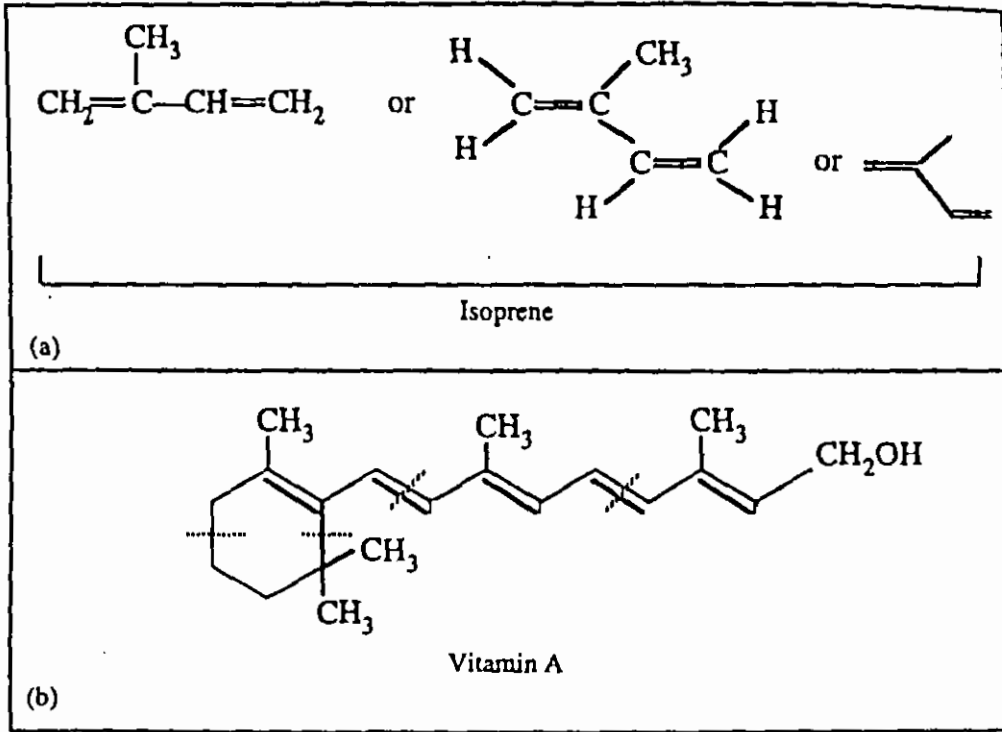
القسم	عدد ذرات الكربون	عدد وحدات Isoprene	الأمثلة
Mmoterpenes	10	2	Citral Menthone
Sesquiterpenes	15	3	Farnesol bisarolene
Diterpenes	30	6	Squalene Lanosterol
Tetraterpenes	40	8	Carotenoids

وتوجد هذه المركبات بأشكال زيوت أساسية مثل Camphor , Pinene , Citral , Geraniol , والـ Menthanol , كما تشكل التركيب الكيميائي للكاروتينات , Lycopene , فيتامين A والسكوالين (Squalene) في الحيوانات.

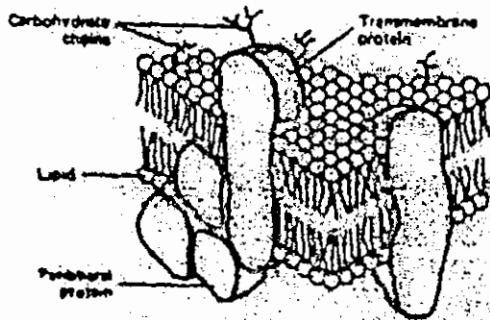
والفاتيول (Phytol) مثال على هذه المركبات مفتوحة السلسلة والتي تتكون نتيجة التحلل المائي للكلوروفيل أما الـ Squalene فهو هيدروكربون موجود في لبيدات بعض الفيروسات والتي تتكون أثناء التكوين الحيائي للكلوستيرول.

وبوجود الماء، تكون الفوسفاتيدات الكيسرولية طبقات أحادية على سطح الماء.





وتتكون من وحدات الايزوبرين "Isoprene" التي ترتبط مع بعضها بصيغة الرأس إلى الذيل، بحيث ترتبط وحدتان من الايزوبرين لتكونا "monoterpene" وأربعة تكون "diterpene" وستة لتكون "triterpene".



والمونوترپين (monoterpenes) مسؤولة عن رائحة وطعم بعض النباتات مثل الجيرانيلول من الجيرانيوم والمنثول من النعناع. إن الطبقة المزدوجة تكون قوية بسبب قوى تجاذب هايدروفيلية هايدروثوبية ولا ينفذ الايونات والجزيئات المستقطبة (عائق غير قطبي). تحتوي الاغشية الحياتية على الدهون والبروتينات وتقوم البروتينات بتحفيز التفاعلات التي تقع على الغشاء. ويوضح الشكل المجاور نموذجاً للتركيب البنائي الغشائي (نموذج السائل الموزنيكي).

المصادر

- 1 - Biochemistry, Second edition Lubert Stryer, W. H. Freeman and Company, 1981.
- 2 - Lehninger, Principles of Biochemistry Albert L. Lehninger, The Johns Hopkins University, Worth Publishers, Inc.
- 3 - Lipid Biochemistry an introduction M. I. Gurr and A. T. James, Third edition, 1980, Chapman and Hall.
- 4 - Text Book of Biochemistry with clinical correlation Thomas M. Devlin, 1982, Wiley Medical Publication.
- 5 - Biochemistry, Geoffrey Zubay, Macmillan Publishing Company, Second edition, 1988.

الفصل الخامس

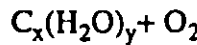
الكاربوهيدرات

5-1 تقديم

5-1-1 وجود الكربوهيدرات

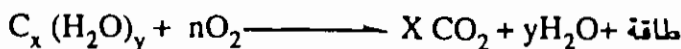
من أكثر المركبات العضوية الموجودة في النباتات والحيوانات انتشاراً فمضغ سكر القصب والكلوكوز والسليولوز والصمغ والنشا والكلايكوجين (التي تلعب دوراً أساسياً في خزن السكريات)، وتساهم في تكوين المكونات الأساسية في قشرة السرطان وجراد البحر (الكيتين مثلاً)، كما أنها تعتبر أنسجة مساندة للنباتات (السليولوز في الخشب والقطن والكتان)، فهي من الناحية الصناعية مواد أولية في صناعة الورق كالسليولوز والمنسوجات والدقيق الذي يصنع منه الخبز والبطاطا والرز والذرة كمثال لبعض الأطعمة. تبني المركبات الكربوهيدراتية حياتها من ثاني أكسيد الكربون والماء بواسطة عملية التركيب الضوئي، كما أنها تعطي المذاق الحلو للأغذية، وتجهز الكائن الحي بالطاقة الكيميائية وتدخل في تركيب بعض الفيتامينات ومساعدات الانزيمات والأحماض النووية، وتدخل في تركيب فصائل الدم وتراكيب أغشية الخلايا على شكل دهون سكرية وبروتينات سكرية.

تبني الكربوهيدرات في النباتات الخضراء في عملية التمثيل الضوئي والتي تعتمد على طاقة الشمس لتثبيت ثاني أكسيد الكربون، ويمكن ذكر المعادلة التالية لتوضيح ذلك:



كربوهيدرات

وتبدأ العملية بامتصاص ضوء الشمس في المنطقة المرئية بواسطة الصبغة الخضراء (الكلوروفيل) في النباتات، حيث تتوفر للنبات طاقة كيميائية تستعمل لاختزال ثاني أكسيد الكربون إلى كربوهيدرات وأكسدة الماء إلى أكسجين، وخزن الطاقة الشمسية في الكربوهيدرات، والتي تطلق مرة أخرى عندما تتعرض الكربوهيدرات في أجسام الحيوانات والنباتات إلى العمليات الكيميائية الحياتية التي تحرر ثاني أكسيد الكربون والماء.



5 - 1 - 2 التعريف الكيميائي والمدخل إلى الكربوهيدرات:

يعتبر كل من الكربون والهيدروجين والأكسجين من العناصر الرئيسية في المركبات الكربوهيدراتية، وأن الأكسجين والهيدروجين يوجدان كما هما في الماء: (1) (2) حيث تعني أن الكربوهيدرات تنتج من اتحاد الكربون مع الماء وأعطيت لكثير من هذه المركبات الصيغة الجزيئية $C_x (H_2O)_y$ وتتراوح قيمة X من ثلاثة إلى عدة آلاف وسميت وفقاً لذلك بهيدرات الكربون $C_x (H_2O)_y$ وهناك مركبات عضوية غير كربوهيدراتية تملك صفة جزيئية تشابه المركبات الكربوهيدراتية مثل حامض الخليك ($CH_3 COOH, C_2H_4 O_2$)، وحامض اللاكتيك ($CH_3-OH-COOH, C_3H_6O_3$) وهناك بعض من المركبات الكربوهيدراتية التي لا تحمل كل من الأكسجين والهيدروجين بنفس نسبة وجودهما في الماء مثل سكر الرامنوز (Rhamnose)، والسكر الرايبوز اللاأوكسجيني $C_5H_{10}O_4$ كما أن بعض الكربوهيدرات تحتوي على الكبريت والنيتروجين (انظر إلى الجدول 5 - 1).

الجدول 5 - 1

الصيغة الجزيئية للسكريات المختلفة

أ - الحالات التي تتفق مع التعريف (نسبة الأكسجين : الهيدروجين) = 2 : 1

الاسم	الصيغة الجزيئية	$C_n H_{2n} O_n$
1 - الدايسات	Dioses	$C_2 H_4 O_2$
2 - الترايسات	Trioses	$C_3 H_6 O_3$
3 - التتروسات	Tetroses	$C_4 H_8 O_4$
4 - البنتوسات	Pentoses	$C_5 H_{10} O_5$
5 - الهكسوسات	Hexoses	$C_6 H_{12} O_6$
6 - الهبتوسات	Heptoses	$C_7 H_{14} O_7$

ب - الحالات التي لا تتفق مع التعريف

$C_5H_{10}O_4$	Deoxy Ribose	1 - الديوكسي رايبوز
$C_3H_6O_3$	Lactic Acid	2 - حامض اللاكتيك
$C_6H_{13}O_5N$	Lucose amine	3 - الكلوكوز أمين

Classification of Carbohydrate

5 - 2 تقسم الكربوهيدرات

يمكن تقسيم الكربوهيدرات تبعاً لتحللها المائي إلى :

أ - السكريات الأحادية Monosaccharides.

ب - السكريات المحدودة Oligosaccharides.

ج - السكريات العديدة (المضاعفة) Polysaccharides.

فالسكريات الأحادية المسماة أيضاً بالسكريات البسيطة تتكون من وحدة واحدة من الكحول الكيتوني أو الألدهايدي متعدد الهيدروكسيل والتي لا يمكن تحليلها إلى سكريات أبسط، والكلوكوز ذو الشكل الفضائي (D) أكثر هذه السكريات انتشاراً، حيث تشتق الكثير من المركبات منه، وهناك أمثلة أخرى كثيرة منها المانوز، الفركتوز...الخ.

أما سكريات الأليغو فتتحلل مائياً مكونة عدد من الوحدات السكرية (2 - 6) مثل :

(1) السكريات الثنائية Disaccharides : التي تنتج وحدتين من السكر الأحادي من نوع واحد أو نوعين مختلفين مثل سكر اللاكتوز Lactose المتكون من الكلوكوز Glucose والكلاكتوز، أما سكر الشعير (المالتوز Maltose) فهو يتحلل إلى وحدتين من الكلوكوز (Glucose) .

(2) سكريات ثلاثية Trisaccharides : تنتج هذه السكريات عند تحللها المائي ثلاث وحدات من سكريات أحادية مثل سكر الرافينوز والذي ينتج عند تحلله المائي كل من الفركتوز، الكلوكوز، والكالاكتوز.

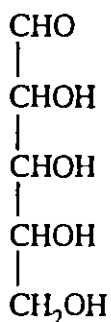
وتسمى أيضا بالسكريات البسيطة التي تتكون من وحدة كحولية كيتونية أو الدهايدية متعددة الهيدروكسيل والتي لا يمكن تحليلها إلى سكريات أبسط، فالكلوكوز ذو الشكل الفضائي (D) أكثر هذه السكريات انتشاراً حيث تشتق الكثير من المركبات منه، وهناك أمثلة كثيرة على هذه السكريات منها المانوز والفركتوز ... الخ.

لهذه السكريات صيغة تجريبية (Empirical Formula) $C_n H_{2n} O_n$ حيث $n = 3$ أو أكثر وإن الهيكل الكربوني للسكريات الأحادية الأكثر انتشاراً غير متشعب وكل ذرة كاربون تحتوي على مجموعة هايدروكسيل (OH)، عدا واحدة منها تحتوي على الأوكسجين الكربونيلي (Carbonyl oxygen)، وعندما تقع في نهاية السلسلة يصبح المركب من نوع الألدهايد وعند عدمه يكون السكر كيتوني أي يحمل مجموعة الكيتون. وتسمى السكريات التي تحمل مجموعة الألدهايد بالألدوز Aldose، وتلك السكريات الأحادية التي تحمل مجموعة الكيتون بالكتوز Ketose أي إن كلا المجموعتين تنتهي بالمقطع (OSE).

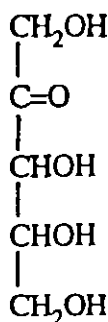
تصنف السكريات الأحادية حسب : (1) عدد الذرات الكربونية في الجزيئة، وكذلك (2) حسب نوع المجموعة الفعالة التي تحمل في جزيئاتها (وجود مجموعة الدهايدية أو مجموعة كيتونية)، ويشق اسمها العام من اللفظ الذي يستعمل ليدل على عدد ذرات الكربون وينتهي بالمقطع (OSe). انظر إلى الجدول (5-2) والجدول (5-3).

إن أبسط أنواع السكريات الأحادية تلك التي فيها ثلاث ذرات كربون مثل كليرس الدهايد "Glyceraldehyde"، والداي هيدروكسي اسيتون "DioHacetone"، فمركب الكليرس الدهايد يحمل مجموعة الألدهايد (Aldo) و3 ذرات كربون (الترايوز Triose) فيسمى حينئذ بـ الألدوترايوز Aldotriose، أما الداي هيدروكسي اسيتون فهو سكر أحادي ذو ثلاث ذرات كربون مع مجموعة كيتون فيسمى كيتوترايوز (Ketotriose) أما السكر الأحادي الذي به أربع ذرات كربون ويسمى باسم تتروز (Tetrose)، والذي يحمل خمس ذرات كربون بالبنتوز (Pentose)، أما الذي يحمل ست ذرات كربون فيسمى هكسوز (Hexose)، والذي يحمل سبع ذرات كربون باسم هبتوز (Heptose).

فالسكريات ذات أربع إلى سبع ذرات يطلق عليها اسم الدوز "Aldose" إن كانت تحتوي على مجموعة الدهايد، كما ويطلق اسم الكيتوز على السكر الأحادي الذي يحتوي على مجموعة كيتون .



الدوبنتوز



كيتوبنتوز

جدول (5-2)

الصيغ التجريبية وأسماء السكريات الأحادية

الصيغة التجريبية	الاسم العام	عدد ذرات الكربون
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Diose	2
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	Triose	3
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$	Tetrose	4
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	Pentose	5
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Hexose	6
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$	Heptose	7
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$	Octose	8

جدول (5 - 3)

الصيغة التجريبية وأسماء الالدوزات والكيوتوزات

الكيوتوز	الالسدوز	الصيغة التجريبية
Glyceraldehyde	الكلايكول الدهايد	$C_2H_4O_2$
الداي هيدروكسي اسيتون	كليسر الدهايد	$C_3H_6O_3$
Dihydroxyacetone	Glyccraldehyde	$C_4H_8O_4$
Erythrulose	Erythrose	الارثروز
الارثيرلوز	Threose	الثريوز
Xyloketose	Arabinose	الارابينوز
الزايلوكيتوز	Xulose	الزايلوز
	Ribose	الرايبوز
	Lyxose	اللكسوز

جدول (5 - 4)

الأسماء العامة للالدوزات Aldoses والكيوتوزات Ketoses

الإسم العام لللكيتوزات	الإسم العام للالسدوزات	الإسم العام للسكريات الأحادية
اللكيتوترايوز	الاللدوترايوز	الترايوز
اللكيتوتتروز	الاللدوتتروز	التتروز
اللكيتوبنتوز	الاللدوبنتوز	البنتوز
اللكيتوهكسوز	الاللدوهكسوز	الهكسوز
اللكيتوهبتوز	الاللدوهبتوز	الهبتوز
اللكيتواكتوز	الاللدواكتوز	الاكتوز

جدول (5-5)

الصيغ التجريبية لأنواع السكريات الأحادية

الإسم العام	الصيغة التجريبية	اسم التخصص	أمثلة للاسم الدقيق
الترايوسات	$C_3 H_6 O_3$	أ- الالدوترايوز	كليسروز
Trioses		Aldotriose	Glycerose
		ب- الكيتوترايوز	الدائي هيدروكسي أسيتون
		Ketotriose	Dihydroxyacetone
التتروسات	$C_4 H_8 O_4$	أ- الالدوتتروز	الارثيروز
Tetroses		Aldotetrose	Erythrise
		ب- الكيتوتتروز	الارثيرون
		Ketptetrose	Erythrulose
البنتوسيس	$C_5 H_{10} O_5$	أ- الالدوبنتوز	الرايبوز
Pentoses		Aldopentose	Ribose
		ب- الكيتوبنتوز	الرايبولوز
		Ketopentose	Ribulose
الهكسوزات	$O_6 H_{12} O_6$	أ- الالدوهكسوز	الكلوكوز
Hexoses		Aldohexose	Clucose
		ب- الكيتوهكسوز	الفركتوز
		Ketohexose	Fructose
الهبتوزات	$C_7 H_{14} O_7$	أ- الالدوهبتوز	الدوهبتون
Heptose		Aldoheptosr	Aldoheptose
		ب- الكيتوهبتوز	السيدوهبتولوز

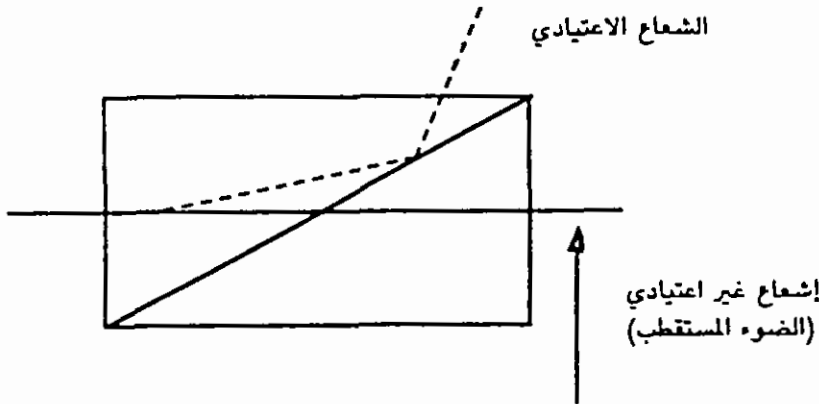
5 - 3 الضوء المستقطب والنشاط الضوئي:

Polarized Kight and Optical Activity

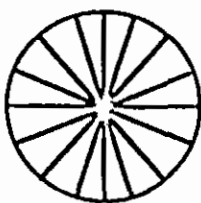
يتكون الضوء من اضطرابات الكهرومغناطيسية تكبر بهيئة مجموعات، تتذبذب بصورة معاكسة لاتجاه تكاثرها، فبالانعكاس والانكسار يمكن فصل مكونات الضوء والتي تتذبذب في مستوى منفرد يطلق عليه الضوء المستقطب (Plane polarized light). تتذبذب أشعة الضوء المستقطب في مستويات موازية لمصدر الضوء، مما يسهل الحصول على الضوء المستقطب وذلك بإمرار أشعة الضوء موحد الموجات خلال المستقطب (انظر الشكل 5 - 1).

ويوضح المنشور نيكول آلية رفض الشعاع الاعتيادي والسماح للأشعة غير الاعتيادية (غير المنكسر أو المنعكس - الضوء المستقطب).

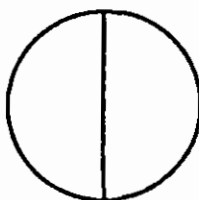
تقوم الحقول الكهرومغناطيسية للذرات والمجاميع في الجزيئة بالتأثير على الضوء المستقطب مسببة دوران هذا الضوء، ويعود سبب الدوران الضوئي إلى عدم التناسق الجزيئي، وفي حالة المركبات الكربونية فهي تظهر بسبب وجود ذرات الكربون غير المتناسقة (تتصل الذرة الواحدة بأربع مجاميع مختلفة).



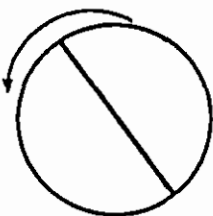
الشكل (5 - 1) الرسم التخطيطي للمنشور نيكول (Nicol Prism)



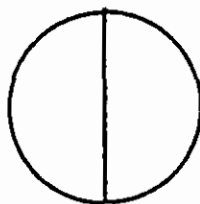
الضوء الاعتيادي والتذبذب في جميع مستويات الشعاع



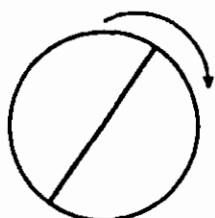
الضوء المستقطب، التذبذب في مستوى واحد من الشعاع



دوران الضوء المستقطب بعكس اتجاه عقرب الساعة أو LEVO



الضوء المستقطب قبل الدوران



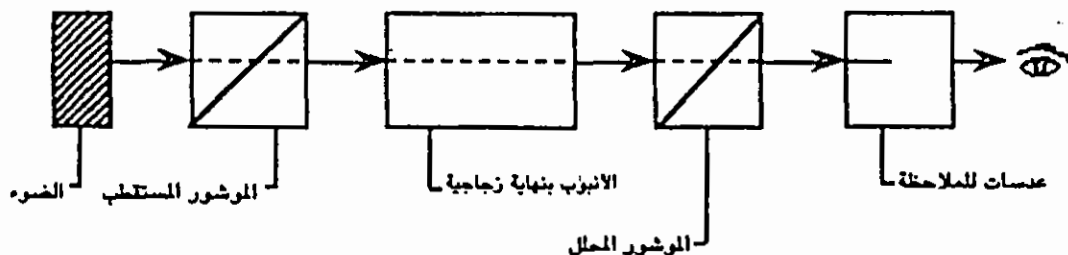
دوران الضوء المستقطب باتجاه عقرب الساعة Dextro

الشكل (5-2)

Polarimeter

جهاز مقياس الاستقطاب

يستعمل هذا الجهاز كمقياس حقيقي للدوران الذي يحصل للضوء المستقطب أو ما يسمى بدرجة التحويل الضوئي.



الشكل (5-3) جهاز مقياس الاستقطاب

ويتركب هذا الجهاز من :

١ - الضوء ومصدره : يستعمل الصوديوم أو الزئبق للحصول على ضوء موحد المراتجات Monochromatic Light .

المستقطب : يستعمل المنشور (النيكول) Nicol كمصدر للضوء المستقطب، ويتكون من منشورين بزوايا معينة. ويصنع من الصورة البلورية لكريونات الكالسسيوم محدثة انكساراً مزدوجاً للضوء. ويمكن لصق هذين المنشورين بمادة بلسم كندا.

أنبوب القياس : تستعمل لوضع محلول المادة المراد قياس درجة التحويل الضوئي لها.

المحلل : منشور يشبه المستقطب يتحرك داخلياً، ويثبت به قرص عليه تدريج لقياس درجات التحويل الضوئي لها.

ويتحلل الضوء موحد الموجات خلال منشور المستقطب إلى نوعين من الأشعة :

١ - الأشعة العادية التي تنكسر عند سطح التصاق المنشورين.

ب - الأشعة غير العادية (المستقطبة) وهي التي تؤثر على بعض المواد وتسبب تحولاً عن مسارها.

وتتوقف درجة التحويل الضوئي للمواد على نوع المادة، وتركيز المادة، ونوع المذيب، وطول أنبوب القياس، ومصدر الضوء، ودرجة الحرارة.

تقاس درجة التحويل الضوئي النوعي عادة نقيه من دوران محلولها الضوئي حسب المعادلة التالية:

$$\frac{100 \times \text{الدوران الملاحظ } (\alpha)}{\text{طول أنبوب القياس } (L) \times C} = (\alpha)_D^T = \text{درجة التحويل الضوئي}$$

حيث :

$(\alpha)_D^T$ = درجة التحويل الضوئي النوعي في درجة الحرارة (T) بوجود ضوء الصوديوم، وعندما يستعمل ضوء الزئبق يصبح التعبير:

$$(\alpha)_D^T (546) \text{ بطول موجي } 546 \text{ نانومتر}$$

الدوران الملاحظ (α observed) = الدوران الذي يتم ملاحظته ويقرأ بالجهاز

$C =$ التركيز (غم / 100 سم³) .

$L =$ طول أنبوبة القياس .

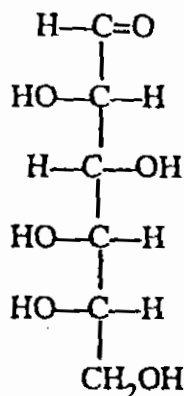
وتتم القراءة بدرجة حرارة 20 مئوية، ويجب تحديد نوع المذيب ونوع الضوء ودرجة الحرارة ويمكن تحويل القانون أعلاه، بحيث يمكن حساب تركيز المادة وذلك من معرفة درجة التحويل النوعي :

$$\frac{100 \times (\alpha) \text{ الدوران الملاحظ}}{(\alpha)_D^T \times \text{طول أنبوبة القياس}} = C$$

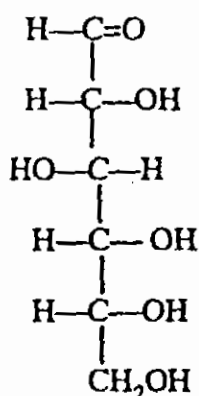
4 - 5 الصيغ البنائية للسكريات الأحادية

4 - 5 - 1 صيغ فشر

وضع فشر Fischer طريقة لكتابة الصيغ معتمداً على الاختلافات في التوزيع الفضائي للذرات والمجموعات إلى اليمين أو إلى اليسار. وقد اعتمد العالم هذا في كتابة التركيب الفضائي على نفس الأسس التي استعملت للكلوكوز (استعمال الدكسترو Dextro، والليفو Levo للكلوكوز)، أي أنه لم يكن يعرف أي من الشكلين التاليين هو ليفو Levo أو دكسترو Dextro، وقد وضعها بصورة اعتباطية وتبين بعد ذلك أن ما اقترحه هو الصحيح.

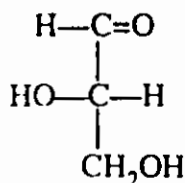


L evo-Glucose
L-Glucose
ليفو-كلوكوز

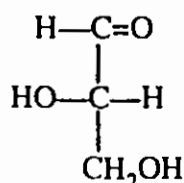


Dextro-Glucose
D-Glucose
دكسترو-كلوكوز

فكل السكريات التي تشابه فضائياً الدلسترو Dextro والليفو Levo اطلق عليها D و L على التعاقب:



L-Glyceric Aldehyde
كليسر الدهايد (L)



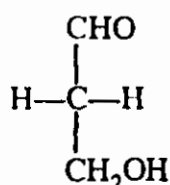
D-Glyceric Aldehyde
كليسر الدهايد (D)

فالتوزيع الفضائي على ذرة الكربون غير المتناسقة لـ L- Glyceric Aldehyde والـ D تماثل التوزيع على ذرات الكربون 5 غير المتناسقة لكل من D و الكلوكوز L-Glucose، وتعتبر جميع السكريات ذات الالدهايد Aldo من مشتقات كليسر الدهايد L-Glyceric Aldehyde ، ونفس الشيء ينطبق على الشكل L للكليسر الدهايد.

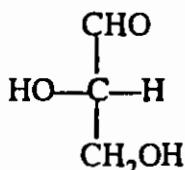
Absolute configuration

2 - 4 - 5 الترتيب المطلق

اتضح من الدراسات الكيميائية والطيفية أن الجزيئات في النموذج يميني التدوير لها جميعاً الترتيب المطلق التالي:



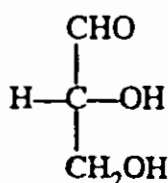
والذي يمثل التنظيم الحقيقي في الفراغ حول المراكز غير المتناظرة. أما تلك الجزيئات التي تعطي شكلاً يساوي التدوير فهو يمثل صورة مرآة للترتيب يميني التدوير وموضح في الشكل التالي :



ووفق هذين الترتيبين المطلقين، استعمل الباحثون مفهوم العوائل الترتيبية، فالمركب الذي يمتلك ترتيباً مشابهاً لكليسر الدهايد (+) وينسب إليه تفاعلات معينة، يطلق عليه بأنه ينتمي إلى العائلة D وصورته في المرآة تكون من العائلة L، أي إن الحروف D و L تمثل اسم العائلة وليس هناك علاقة بينها وبين إشارات التدوير الحقيقية فيمثلان فقط الترتيب .

5 - 4 - 3 الأشكال D و L للسكريات الأحادية

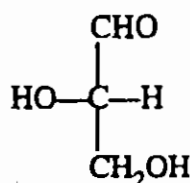
تصنف كل من كليسر الدهايد "Glyceraldehyde" وثنائي هيدروكسي اسيتون "Dio Hacetone" على أساس كونها أبسط أنواع السكريات الأحادية، حيث للأول ندين يعود تكوينهما إلى وجود ذرة كربون غير متناسقة (كيرالية) وبشكلين D و L :



D-Glyceraldehyde

(+) كليسر الدهايد

$$13.5^{\circ} = (\alpha)_D^T$$



L-G lyceraldehyde

(-) كليسر الدهايد

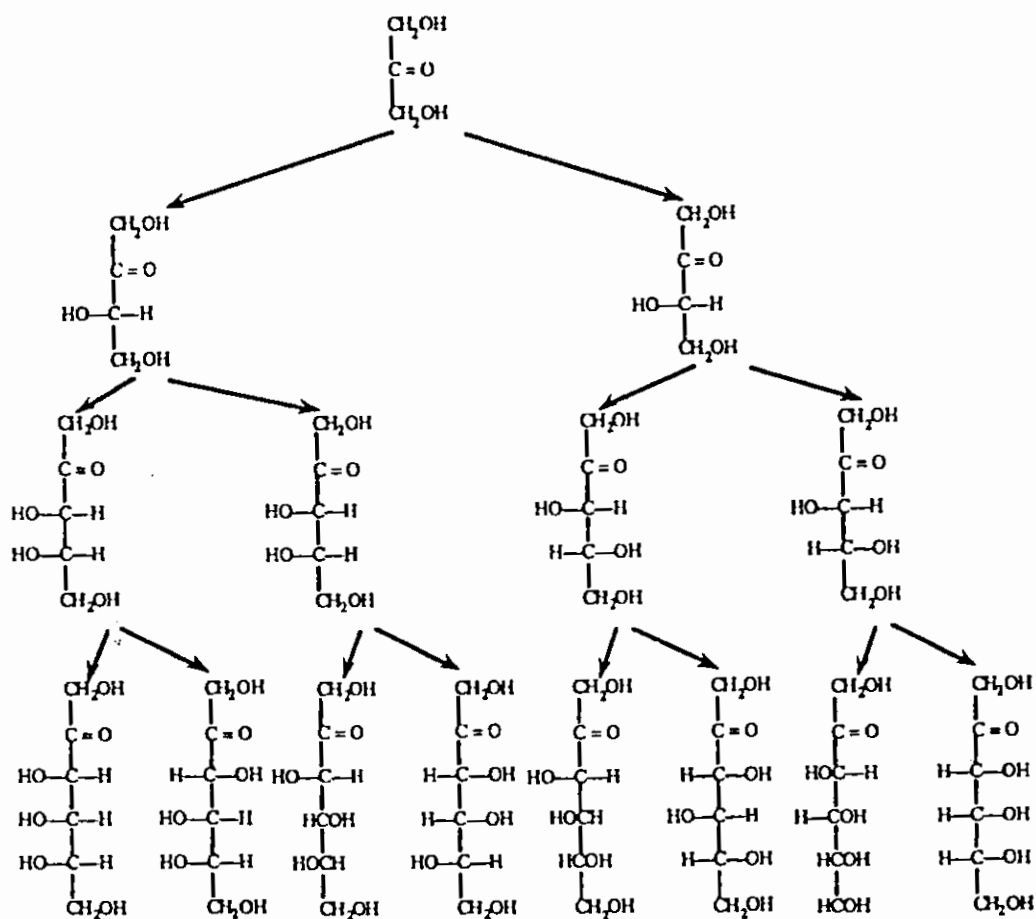
$$13.5^{\circ} = -(\alpha)_D^T$$

فالسكر الأحادي الذي يملك نفس ترتيب D- (+) كليسر الدهايد على ذرة الكربون ذات الرقم الأعلى فيتبع تصنيف D، أما إذا كان له نفس الترتيب الموجود في L- (-) كليسر الدهايد، ولذرة الكربون ذات الرقم الأعلى (الشكل 5 - 4) الذي يمثل صيغ مجسمة لجميع الادوزات حسب نظام D و L المشتقة من D-Glyceraldehyde (أبعد ذرة كربون من مجموعة الالدهايد أو الكيتون في جزيئة السكر).

فعليه، فإن موقع الـ OH على يمين ذرة الكربون غير المتناسقة التي تأتي قبل CH_2 -OH تكون تابعة لمجموعة D- وعلى يسارها تكون مصنفة بشكل L .

أما العيب الوحيد الذي يرتبط بهذا التصنيف (D و L) فهو اقتصره على ترتيب ذرة الكربون ذات الرقم الأعلى التي تأتي قبل CH_2OH - .

- 146 -



الشكل (5 - 5) علاقات السكريات الكيتونية

جدول (5 - 6)

ذرات الكربون غير المتناسقة في الأنواع المختلفة من السكريات الاحادية

مجموعة السكريات الاحادية	الترايوسات (3 ذرات كربون) Trioses	التتروسات (4 ذرات كربون) Tehoses	الپنتوسات (5 ذرات كربون) Pentoses	الهكسوسات (6 ذرات كربون) Hexoses
ذات مجموعة الألدهايد Aldoses	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$
ذات مجموعة الكيتون Ketoses	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \bullet \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$

حيث $n =$ عدد الذرات غير المتناسقة.

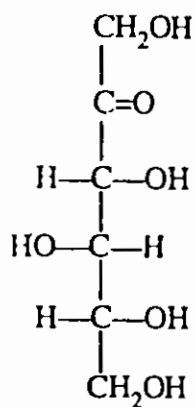
والجدول (5 - 7) يوضح عدد المتشابهات الضوئية وكذلك عدد هذه المتشابهات ذات صورة مرآة للآخر.

جدول (5 - 7)

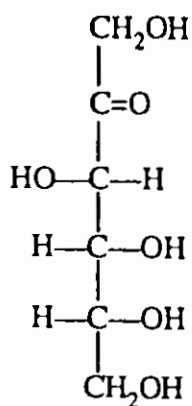
عدد المناظرات الضوئية والذرات غير المتناسقة

السكـر	عدد الذرات غير المتناسقة	عدد المتشابهات الضوئية	عدد الأزواج ذات صورة مرآة للآخر
الالدوترايوز	1	2	1
الالدوتتروز	2	4	2
كيتوبنتوز	3	8	4
الالدوبنتوز			
الكيتوهكسوز	4	16	8
الالدوهكسوز			

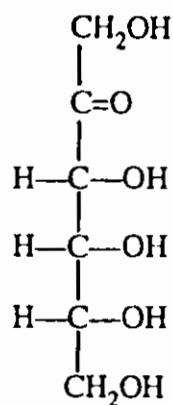
ولو أخذنا الأرابينوز (arabinose) مثلاً لوجدناه يحتوي على 3 ذرات كربون غير متناسقة وهي رقم 2, 3, 4 مكونة 8 متشابهات ضوئية $8 = 2^3$ وهي arab- (L, D) inise. وكل من هذه المتشابهات توجد بصورتين إحداهما L والأخرى D بصرف النظر عن اتجاه الضوء المستقطب، أما السكريات ذات المجاميع الكيتونية مثل الفركتوز الذي يحمل 3 ذرات كربون غير متناسقة ذات 8 متشابهات ضوئية ($8 = 2^3$) متعائلة بأربعة متشابهات التاكاوز Taagtose، سوربوز Sorbose، فركتوز Fructose، الأليلوز Allulose :



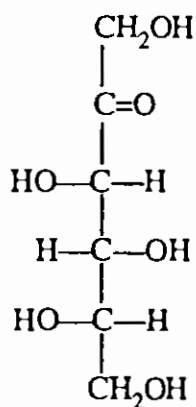
D—Sorbosc



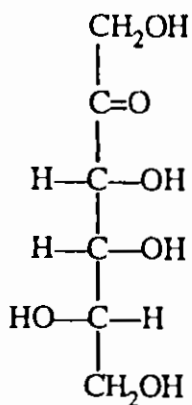
D—Fructose



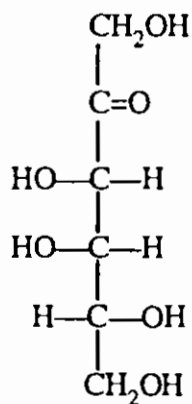
D—Psicose



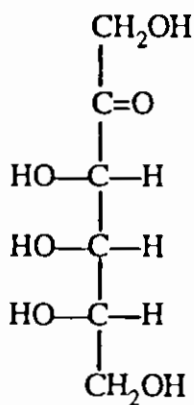
L—Sorbosc



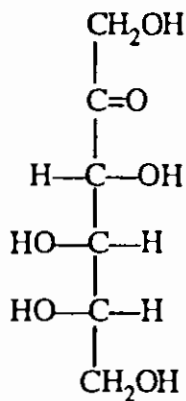
L—Tagatose



D—Tagatose



L—Psicose

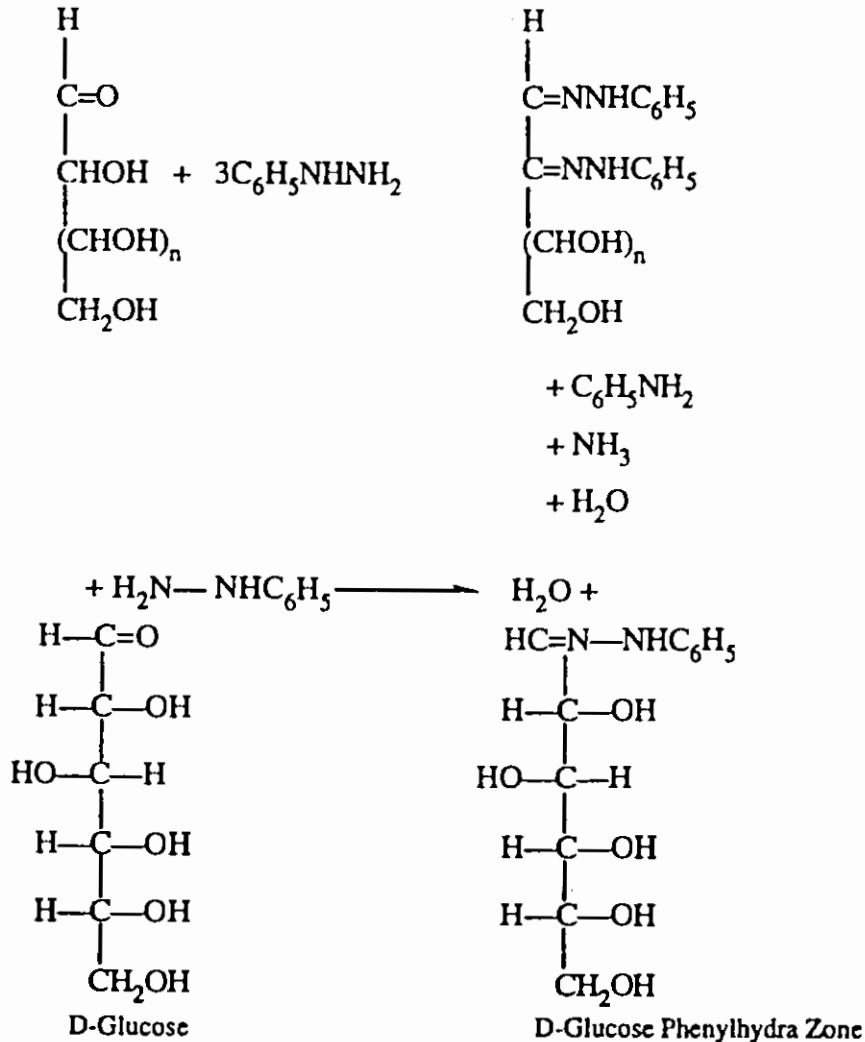


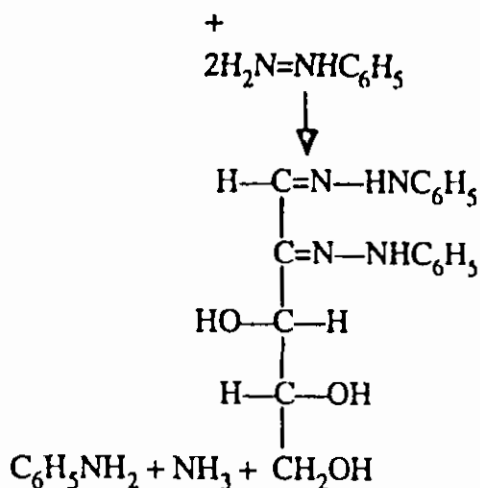
L—Fructose

5 - 5 تفاعلات السكريات الأحادية

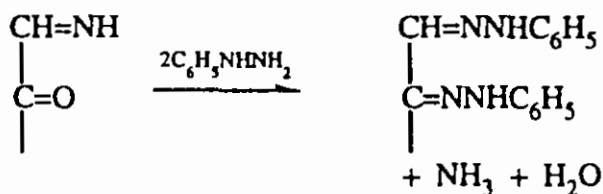
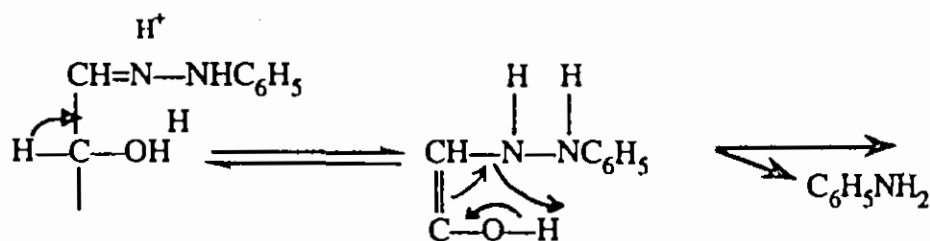
5 - 5 - 1 تفاعلات مجاميع الألدهايد والكي-ton

1 - تفاعلات السكريات مع الفينيل الهيدرازين (Hydrazine) (الأوزازونات) : يتفاعل الفينيل هيدرازين Phenyl hydrazone (إذا كانت بكميات كافية تستهلك منه ثلاثة مولات) ومركباتها المعوضة مع السكريات الأحادية ذات مجموعة الألدهايد أو الكي-ton مكونة الهيدرازون "Hydrazone" والـ أوسازون "Osazone" بثلاث خطوات. والأوسازون عبارة عن بلورات صفراء اللون غير ذائبة في الماء تختلف أشكالها باختلاف السكر الأحادي :



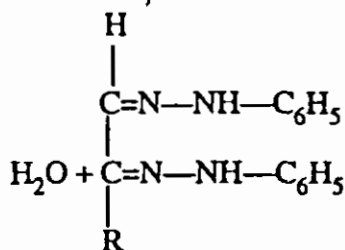
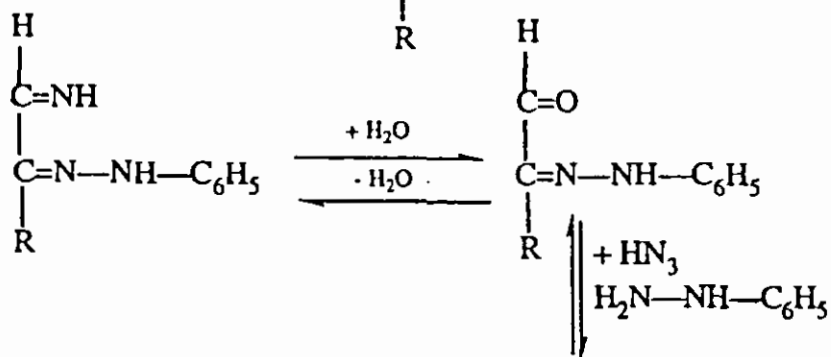
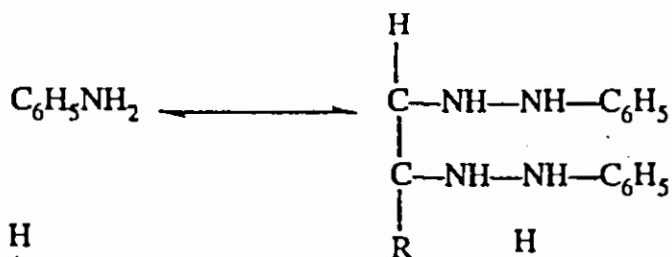
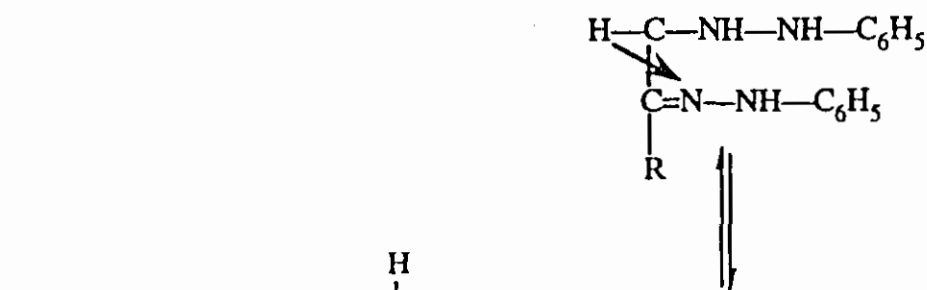
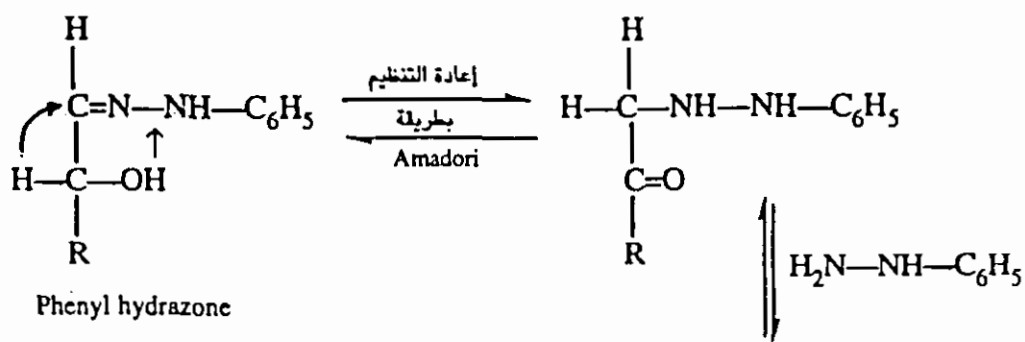


ومع أن آلية تكون الأوزازون غير معروفة على وجه اليقين، إلا أنه من المحتمل أنها ترتكز على سلسلة تفاعلات تسلك فيها مجموعة $\text{C}=\text{N}$ — مثل سلوك مجموعة $\text{C}=\text{O}$

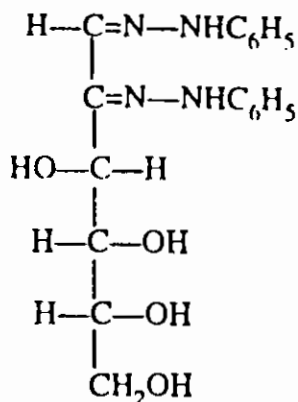


ويؤدي تكون الأوزازون إلى فقد الكيرالية على C-2 لكنه لا يؤثر في كيرالية المراكز الأخرى، لذلك فإن D— كلوكوز و D— مانوز مثلاً يعطيان نفس الغنيل الأوزازون.

ويتم التفاعل هذا بآلية Amdori :

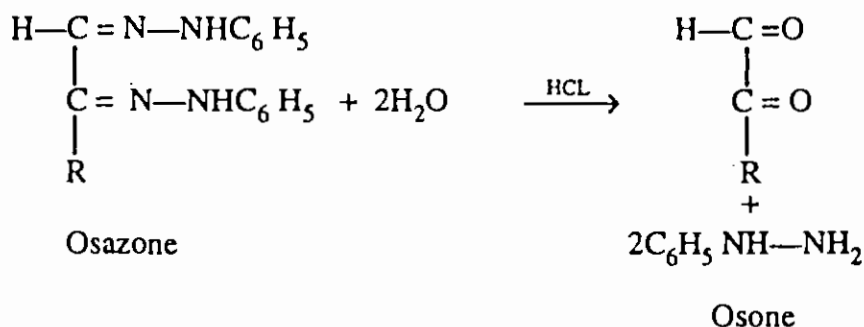


أما الفركتوز فيكون الهيدرازونات والاوزازونات Hydrozones بصورة معاكسة
لتي ذكرناها للكلوكوز.



D— Fructose Phenylsazones

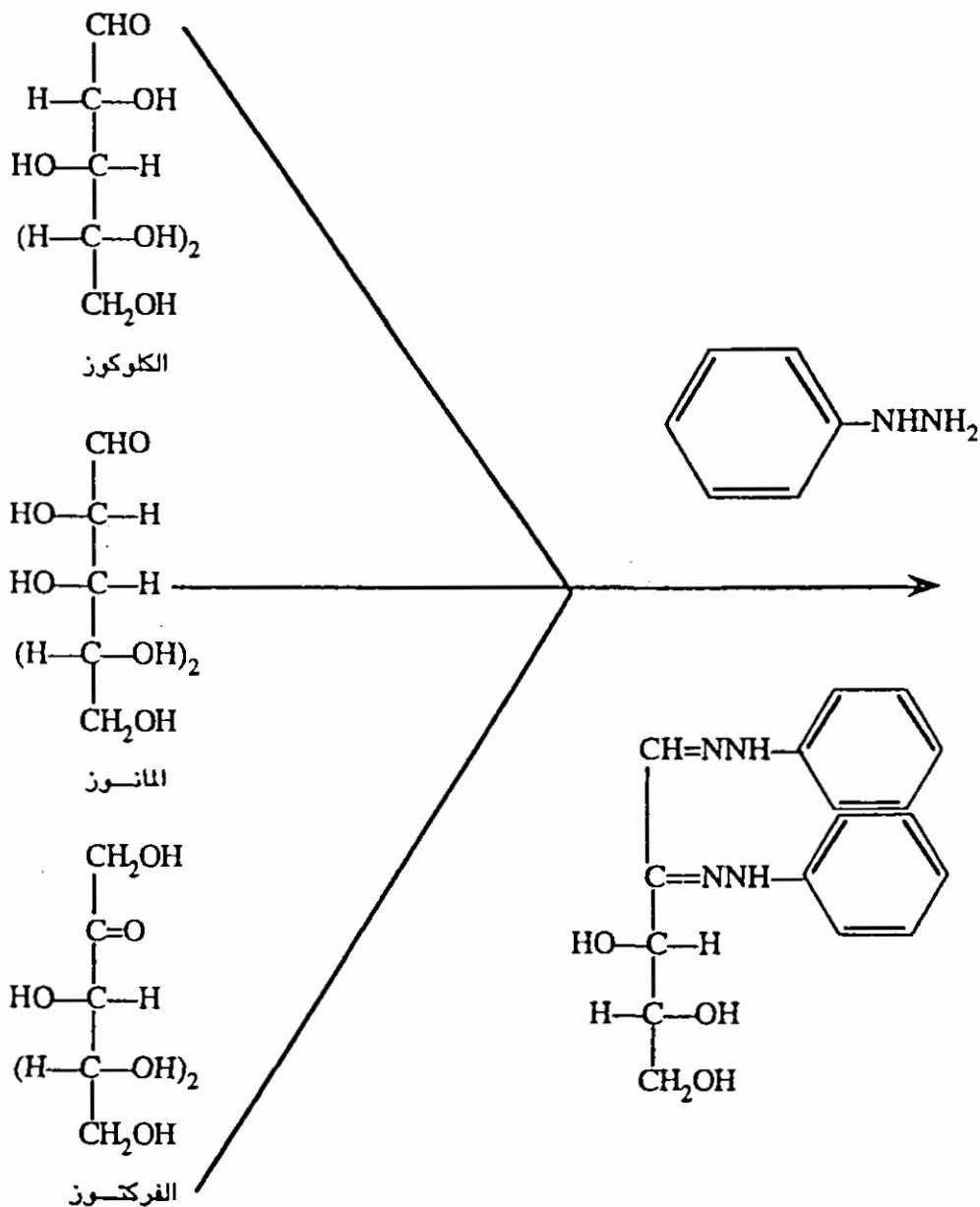
وتتحلل الاوزازونات مائيا إلى الاوزانات osones عندما تعامل مع حامض مركز



3 - ويستفاد من تفاعل الاوزازون Osazone لمعرفة ترتيب مجموعة الهيدروكسيل
للسكريات الاحادية، فمثلا يعطي كل من الكلوكوز والفركتوز والمانوز نفس
الاوزازون Osazone الناتج من خلال تفاعله مع الغنيل هيدرازين، وبالتحديد
تشارك ذرتا الكربون 1 و2 بالتفاعل.

يؤدي تكون الاوزازون إلى فقد الكيرالية على C-2 لكنه لا يؤثر في كيرالية المراكز
الآخرى، لذلك فإن D— كلوكوز وD—مانوز مثلا يعطيان نفس المثلث اوزازون.

وهذه التجربة التي أجراها لأول مرة أميل فشر أثبت أن D—كلوكوز وD—مانوز
لهما نفس الترتيب C—3 ، C4 و C—5 وقد اصطلح اسم ابيمرات "Mers" على
اللدوزات الدياسيريوميرية التي ينحصر اختلافها في :



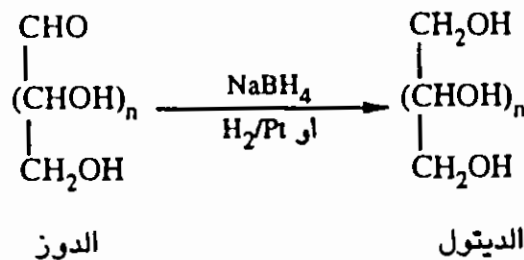
(2) الإختزال وتكوين السكريات الكحولية:

يختزل كل من الالدوسات Aldoses والكيثوسات Ketoses إلى الكحول المتعدد لجواميع الهيدروكسيل، وتتحول المجموعة الألدهايدية إلى كحول أولي، وتتحول المجموعة الكيتونية إلى كحول ثانوي. ويتكون من كل سكر تابع للالدوز Aldose نوع واحد من السكر الكحولي ومن السكريات الكيتونية نوعان من الكحولات السكرية فينتج من اختزال الكلوكوز D- Glucose السكر الكحولي السوربيتول Sorbitol. ويتكون من اختزال الكالكتوز D- Galactose السكر الكحولي دالسيثول Dulcitol، ومن سكر المانوز D- Mannose يتكون المانيتول Mannitol، أما اختزال الـ D- Fructose فينتج عنه خليط من السوربيتول Sorbitol والمانيتول D- Mannitol.

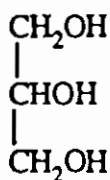
يشترك اسم السكريات الكحولية من الاسم العام لمجموعة السكريات، وذلك باستبدال الـ (-ose) المقطع (itol)، بعدها نحصل على الاسم العام للسكريات الكحولية ذات الكربون السداسي Hexitol، أما التي تحتوي على خمس ذرات كربون فيطلق عليها بنتيتول.

تتم عملية الاختزال باستعمال ملغم الصوديوم sodium Amalgam أو بالهدرجة تحت ضغط عال بوجود النيكل كعامل مساعد.

كما يتم اختزال السكريات الأحادية بواسطة بوروهيدريد الصوديوم إلى مركبات تعرف باسم الديتولات

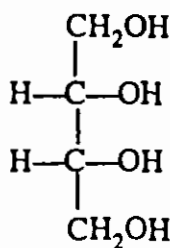


ونلاحظ في الرسم التالي الكحولات الناتجة أنواع مختلفة من السكريات :



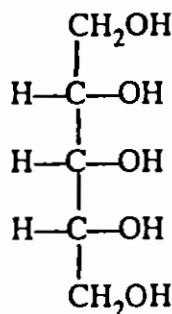
Glycerol

كليسروول



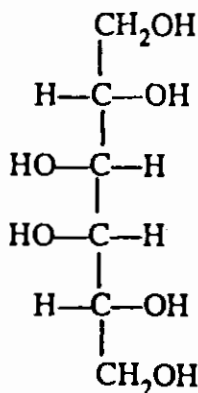
Erythritol

اريتريتول



Ribitol

رايبيتول

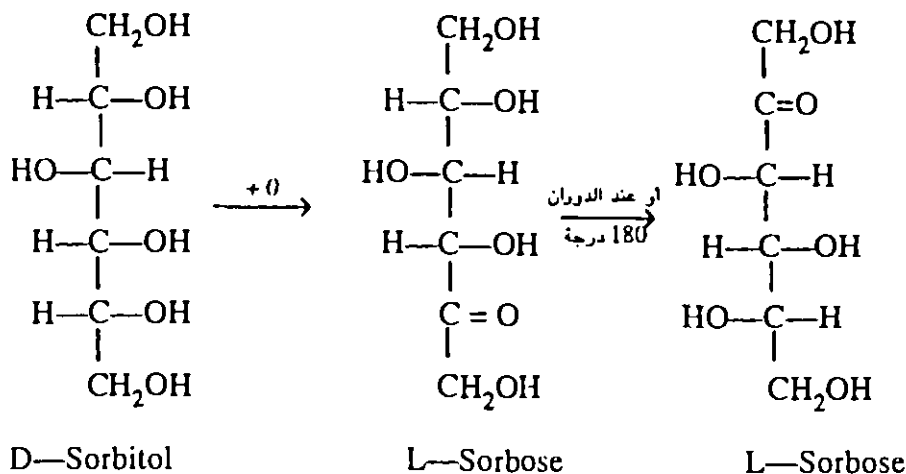


Dulcitol

دلسيتول

يتكون الكليسروول من اختزال الكليسريد الدهايد Glyceraldehyde، والـ أريتريتول Erythritol من اختزال الأريثروز Erythrose، كما أن الرايبيتول يتكون من اختزال الرايبوز والدالسيتول Dulcitol من اختزال الكالكتوز.

كما تتأكسد بعض السكريات الكحولية بواسطة البكتريا المناسبة وبوجود الأوكسجين إلى الكيتونات المقابلة .



3 - تأثير القلويات على السكريات الأحادية

تتصرف السكريات كاحماض ضعيفة جداً وتكون املاحاً في درجة قاعدية عالية. ويوضح الجدول التالي قيم الـ pKa لبعض منها :

جدول (5 - 8)

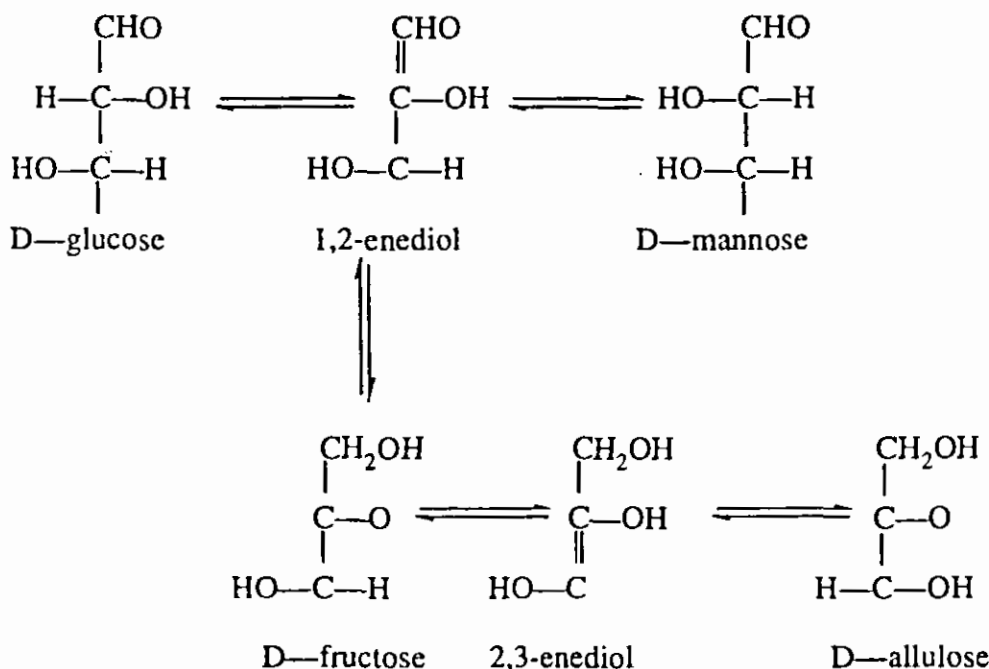
السكّر	PK ₂	PK ₁
الكلوكوز	12.09	13.85
الفركتوز	11.68	13.24
السكروز	12.60	13.52
اللاكتوز	11.92	13.44

وتحصل للسكريات الأحادية، بنوعها الالدوز Aldose، والكيتوز Ketose والتي تحتوي على مجموعة سكرية حرة عملية تغيير داخلي نتيجة لانتقال ذرة من موضعها (التنمرة) Tatomerization مكونة الملح الايوني.

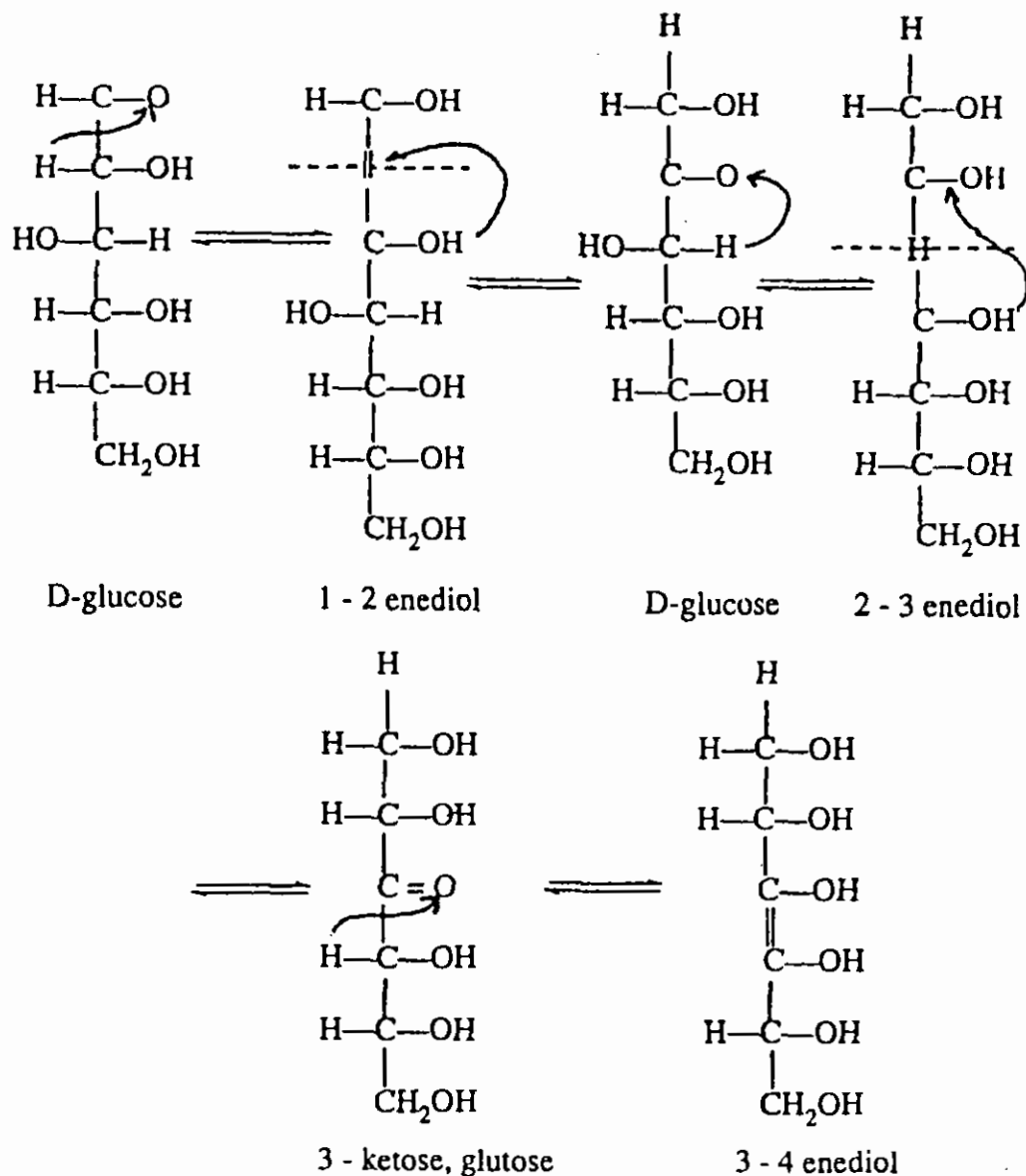
تنحس السكريات الأحادية بالقلويات وتتأثر في القاعدة المعتدلة وفي درجة حرارة الغرفة، وتحدث لها تغيرات داخلية مختلفة في التركيب البنائي للسكر نتيجة انتقال بعض الذرات من موضعها إلى موضع آخر في الجزيء، فتنحول السكريات بصورة

سريعة إلى خليط (وتسمى تغيرات Lobry Debruyn- Alberda Van Ekenstein) والتي تحدث في السكريات التي تختلف في تركيب ذرتي الكربون الأولى والثانية والتي تماثل في تركيب باقي الجزيئة مثل الكلوكوز والمانوز والفركتوز نتيجة حدوث التغير الأيوني في هذا الوسط العادي فالكلوكوز يعطي خليطاً من المانوز D-Mannose والفركتوز D-Fructose وذلك بانتقال ذرة الهيدوجين في ذرة الكلوكوز الثانية مكونة المركبات ثنائية الأينديول (1,2 Enediol) ذات الرابطة الزوجية بين ذرتي الكربون الأولى والثانية، والمركب هذا غير ثابت حيث يتحول إلى المانوز Mannose أو الفركتوز Fructose .

عند معاملة الكلوكوز بـ 0.04 من هيدروكسيد الصوديوم ينتج عنه الفركتوز D-Fructose وفي بعض الظروف يتكون 3.2 انديولات :



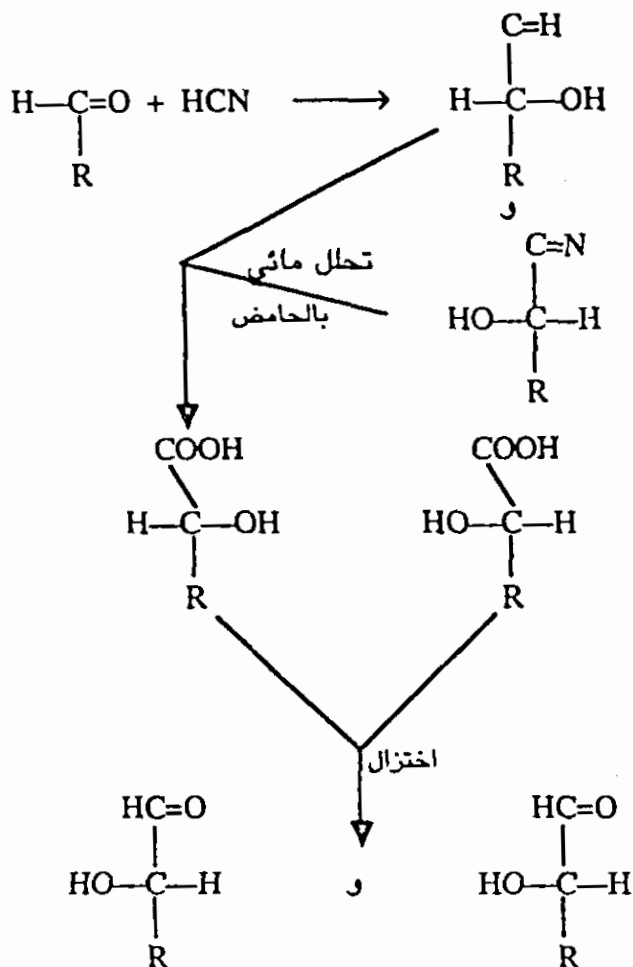
وعندما يتم التفاعل في محيط ذي تركيز قوي من القلوي (0.5 عياري) أو أكثر، يحدث نوع من التغيرات الداخلية نتيجة لانتقال بعض الذرات من موقعها مسببة تكون 1 - 2 و 2 - 3 و 3 - 4 انديول.



4 - مع سيانيد الهيدروجين (NCN)

Killani - Frecher synthesis

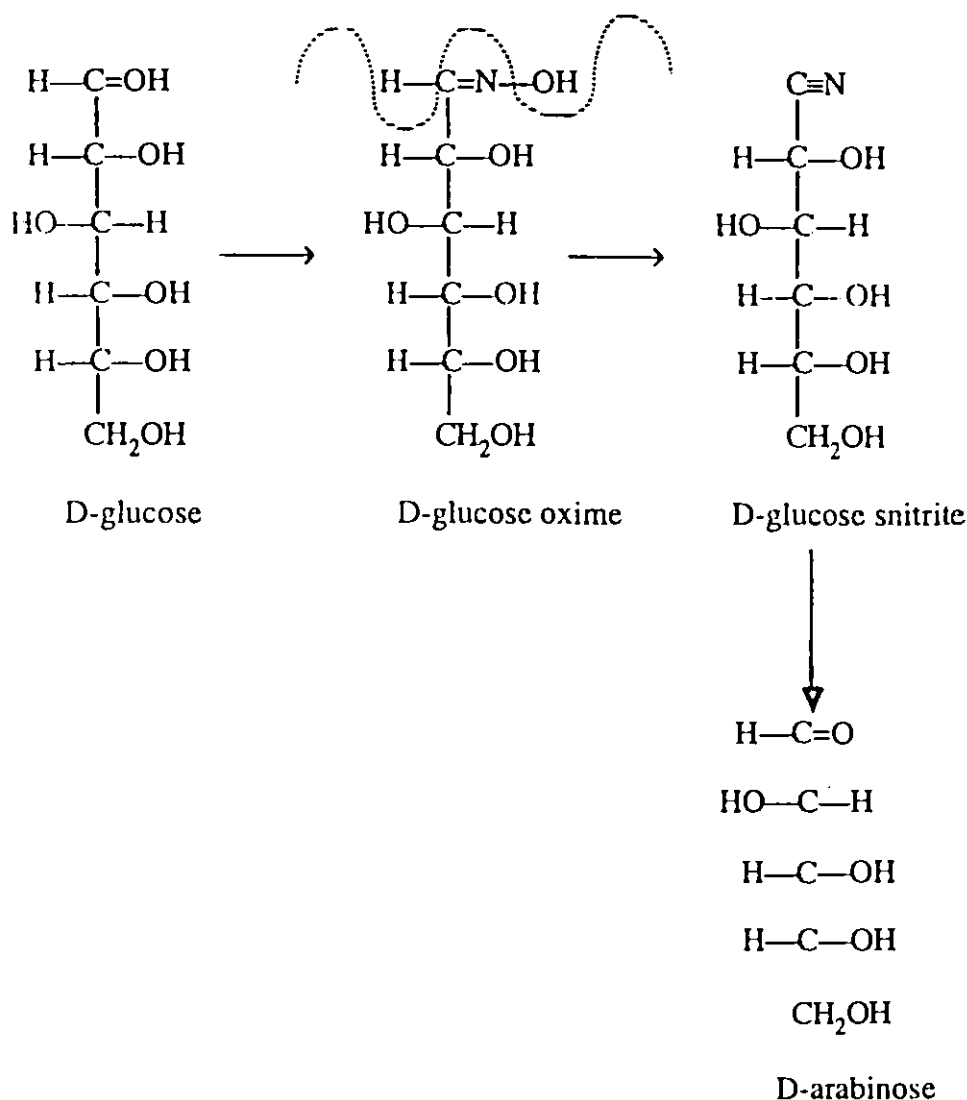
يتفاعل السيانيد الهيدروجيني NCN مع مجموعة الالدهايد مكوناً ذرة جديدة كربونية غير متناسقة (Asymmetuic). وينتج عن هذا التفاعل نوعان من السايتهيدرين Cyanohydrin :



ويتم ذلك وفق الخطوات التالية :

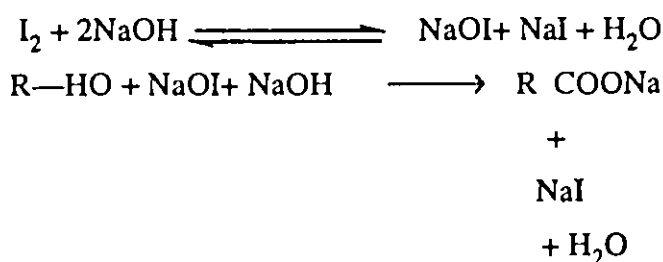
يتحول أكسيم الكلوكوز D- Glucose Oxime بتعامله مع الالهيدريدات الخلوية "Acetic anhydrides" إلى السيانونهيدرين Cyanohydrin أو النتريل Nitrile، وذلك بإزاحة جزيئة ماء منه، وكذلك تتأصل Acetylates مجاميع الهيدروكسيل .

يتعامل السيانونهيدرين مع محلول نترات الفضة الأمونياكي Ammoniacal Silver nitrate ويزال منه سيانيد الهيدروجين HCN ليكون السكر الاستيلي، بذرة كربون أقل من السكر الأولي والذي يتحول إلى السكر.

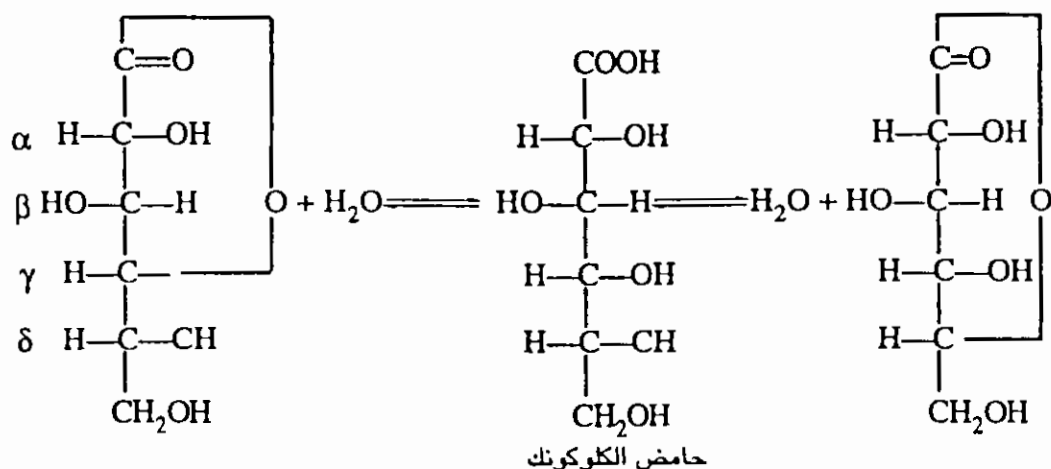


5 - تأثير محاليل اليود القاعدية

تتأكسد الالدوزات Aleoses بصورة سريعة وتتحول إلى حامض الدونك Aldonic في المحيط القاعدي لليود حسب التفاعلات التالية:



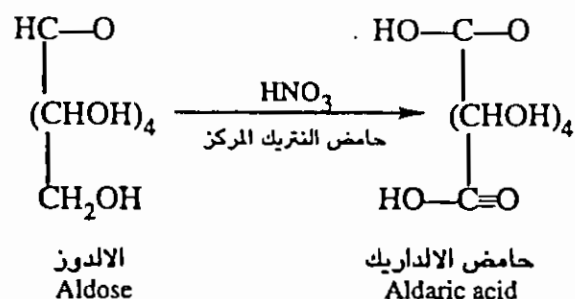
وعند تسخين حامض الدونك (كلوكونك Glucenic Aldonic) يتحرر الماء ويتكون خليط من كاما (γ) ودلتا (δ) لاكتون :

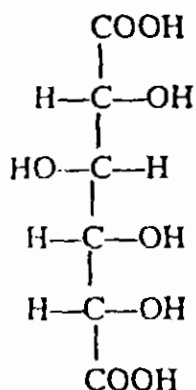


يحصل التوازن في المحاليل المائية بين حامض الكلوكونك واللاكتون بنوعيه الكاما والدلتا، أما الأحماض السكرية الأخرى التي تملك خمس ذرات كربون أو أكثر فلها نوعان من اللاكتون، والتي فيها 4 ذرات كربون فتكون لاكتوناً واحداً، ويمكن أن تختزل هذه اللاكتونات إلى السكريات المناسبة وذلك بمعاملتها بالصوديوم الاملغام بوجود حامض الكبريتيك المخفف.

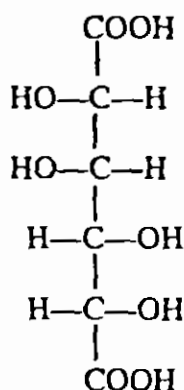
6 - الأكسدة بحامض النتريك

تتأكسد المحاليل المخففة لحامض النتريك الالوز إلى أحماض الدونية، وعند زيادة تركيز حامض النتريك (50%) تتأكسد المجموعة الألدهايدية ومجموعة الكحول الأولى لتكوين أحماض الالدارك (Aldaric) والسكراريك (Saccharic) :



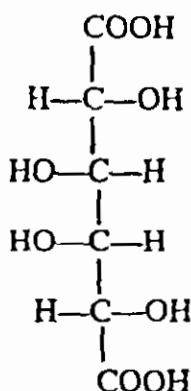


D- glucaric كلوكارك



D- mannaric منارك

D- glucosaccharic كلوكوسكارك D- mannosaccharic مانوسكاريك



D- galactosaccharic

كالاكتوسكاريك

D- galactaric (mucic)

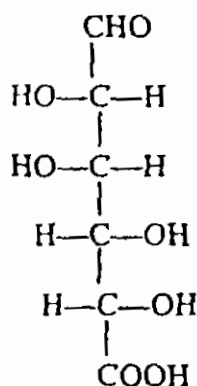
كلوتارك (ميوسك)

يضاف التابع السكاريك Saccharic لاسم السكر، فالكلوكوسكارك glucosaccharic يعني السكر المتكون من أكسدة الكلوكوز في مجموعتيه الألدهايد والكحول الأولي، أو يمكن إضافة التابع aric إلى السكر الذي يتأكسد مثل الكلوكارك Glucaric والاربارك Arabaric .

الأحماض اليورونية Unonic acids

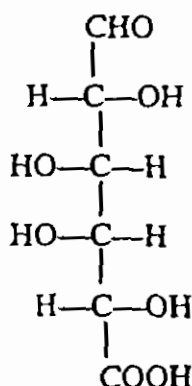
تتكون هذه الأحماض نتيجة أكسدة مجموعة الكحول الأولية إلى مجموعة

الكربوكسيل، أي أن لكل من الأحماض مجموعتين هما الألدهايد والكربوكسيل مثل حامض الكلوكيوروبونك Glucronic، والمانيوروبونك Manuronic، والسالكيتويوروبونك Galactouronic



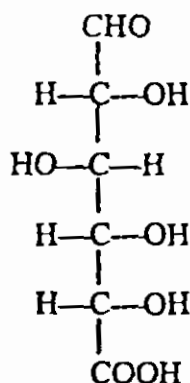
مانوروبونك

D- mannuronic



كالأكتيوروبونك

galacturonic

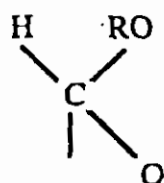


D- glucuronic

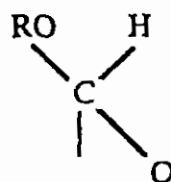
D- glycuronic

كلوكيوروبونك

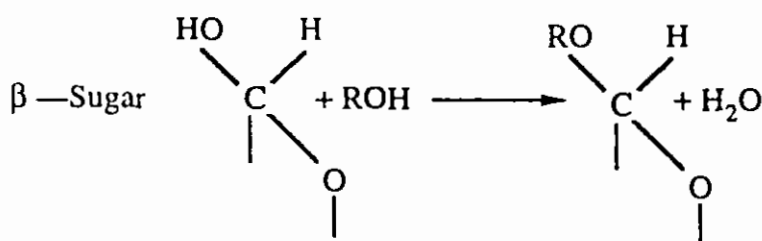
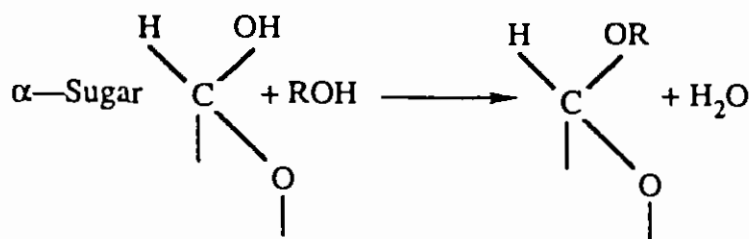
كلأيكوروبونك



α -O-glycoside
الفا-O- كلايكوسايد



β -O-glycoside
بيتا-O- كلايكوسايد



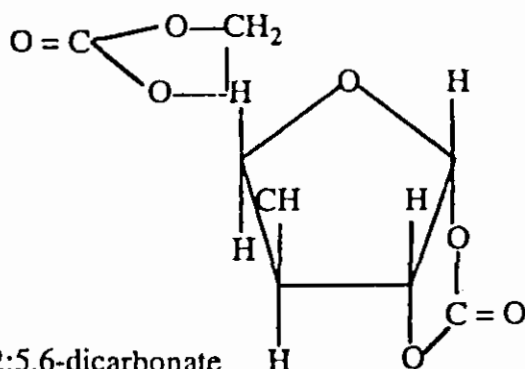
7 - الأسترة

الأسترات Esters

تجري عملية الأسترة بتفاعل مجاميع الهيدروكسيل للسكريات ومشتقاتها مع الكثير من المركبات التي تكون الكثير من هذه الأسترات مثل (الخلات) Acetate. البروبيونيت Propionate والستيريت Stearates، والبنزويت Benzoates:

1 - أسترات الكربونات Carbonates

يتفاعل الفوسفوجين OPhosphogen أو الكربونيل كلورايد Carbonyl Chloride في درجة حرارة الغرفة مع السكريات، فالكلوكوز يولد D—Glucose 1.2 : 5.6—Di-carbonate، وعند تحليل الأخير مائياً يتكون D- Glucose - 5. 6 - Dicarbonate carbonate:



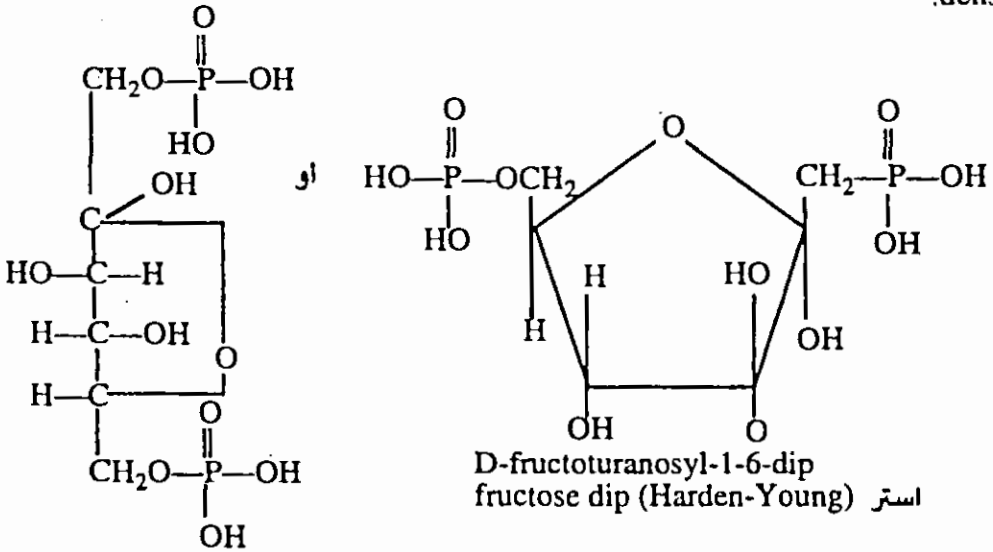
D-glucose 1.2:5.6-dicarbonate

ب - أسترات الخلّات "Acetate"

يجري التفاعل باستعمال حامض الخليك اللامائي "الاستيك انهيدرايد Acetic Anhydride" بوجود عامل مساعد : (خلّات الصوديوم، كلوريد الزنك، حامض الكبريتيك، حامض اليركلورك).

ج - أسترات من نوع السلفونيت Sulphonates

من أكثر هذه الأسترات انتشاراً "Toluene- p- Sulphonates" و "Methane sul-phonates". والتي تسمى بأسترات التوسيل Tosyl، وأسترات الميسيل Mesityl. وتحصل عملية التسولة Tosylation في محلول البيديدين فعند إستعمال الكوكوز-D Glucose يتكون 1.2-O-(1, 2, 3,4- Tetra-o-actetyl) 6-O-tosyl-D-Glucose بصورة غير مباشرة بواسطة التسولة Tosylation للمركب الايسوبروبيليدين Isopropylidene-dense:



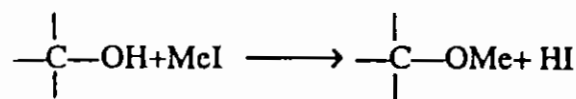
8 - الايثرية

ايثرات السكر

تتكون هذه المشتقات من ارتباط مجاميع الهيدروكسيل مع مصادر ايثرية وهي

الكحولات وتسمى بالايثرات الخارجية، والأخرى تسمى بالايثرات الداخلية التي تتكون من ارتباط الهيدروكسيل الموجود على نفس جزيئة السكر.

تعتبر المشيلات الايثرية من أكثر المشتقات انتشاراً، حيث يحضر من مشتق السكر مع أيودايد المثلث Methyl Iodide بوجود اكسيد الفضة Silver Oxide:



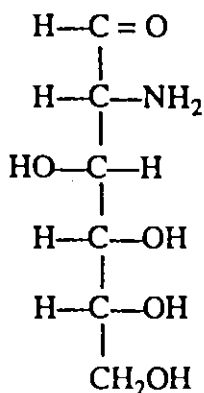
5 - 6 السكريات المشتقة

وهي السكريات التي تم اشتقاقها من السكريات الأحادية، مثل السكريات الأمينية، سكريات اللامائية Anhydride، الكلايكوسيدات Glycosides، الكلايكال Glycal، السكريات اللاوكسجينية Deoxy Sugars :

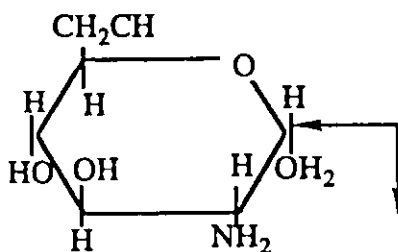
Amino Sugars

1 - السكريات الأمينية

لهذه السكريات أهمية حيائية، وتكون نتيجة استبدال مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في جزء السكر مع مجاميع نيتروجينية (مجموعة الأمين)، مثل الكلايكال أمينات Glycamines، أو تتكون نتيجة تفاعل مجموعة كربونيل السكر مع مركبات نيتروجينية مثل الهيدروزون Hydrazone، والاسوزون Osazone ... الخ، أو قد تتكون نتيجة تكوين أستر أحماض نيتروجينية مثل تفاعل حامض النتريك مع مجموعة الهيدروكسيل الكحولية. وتتكون هذه المشتقات من تفاعل حامض الهيدروسيانيك والهيدروكسيل أمين وأنواع الهيدرازين Hydrazine :



2 - Amino -2- Deoxy - D- Glucose
Glucosamine
أو Chitosamine



ومن الأمثلة على هذه، المشتقات السكرية التي تحل فيها مجموعة أمينية محل المجموعة الهيدروكسيلية المتصلة بإحدى ذرات الكربون المشكلة لحلقة البيرانوز. ومن الأمثلة على هذه السكريات :

2 - Amino Aldohexoses

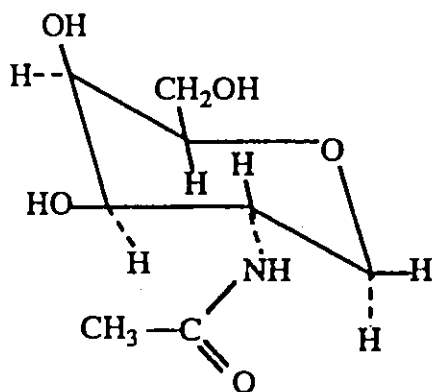
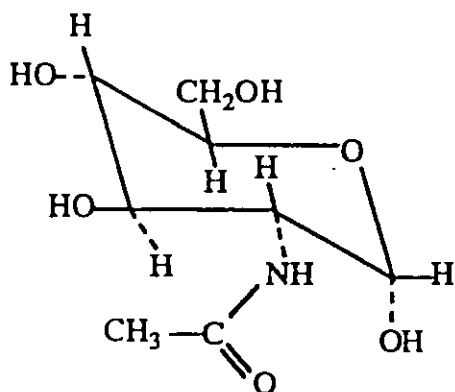
1 - 2 - أمينو ألدوهكسوزات

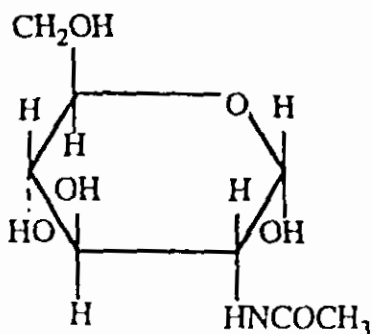
مثل الكلاكون أمين D- Glucoseamine

والكلاكتوز أمين D- galactosamine

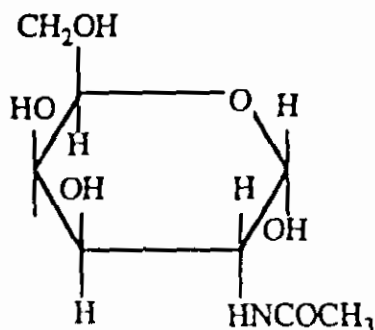
ويوجدان في مشتقاتهما التي من النوع N- acetyl.

ب - أحماض السيالك Sialic acids





N-acetyl α - D-glucoseamine
(2-acetamido-2-deoxy- α -D-glucoseamine)
(Glc NAC)



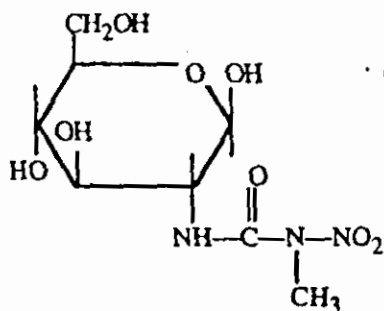
N-acetyl α - D-glucoseamine
(2-acetamido-2-deoxy α -D-glucoseamine)
(Gal NAC)

2 - الكلاكسوزامين

يوجد هذا المشتق في :

أ - الكايتين : المادة الأساسية في قشرة السرطان الناتج الوحيد للتحلل المائي للكايتين.

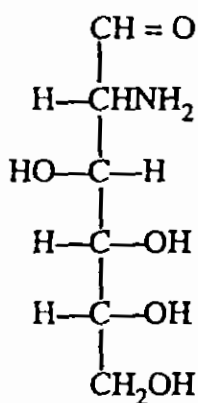
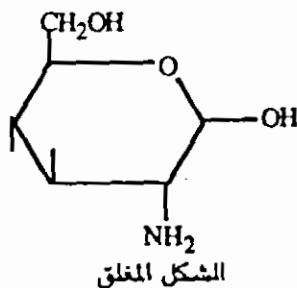
ب - المركب متعدد الوحدات ذو وحدة acetyl Glucoseamine في السكريات المتعددة المخاطية.



ج - الهيبارين : المادة الفعالة القوية المقاومة لتخثر الدم .

د - بياض البيض بشكل سكريات ثلاثية.

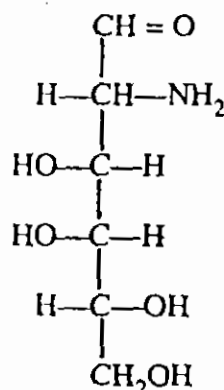
هـ - ستربتوزونوسين.



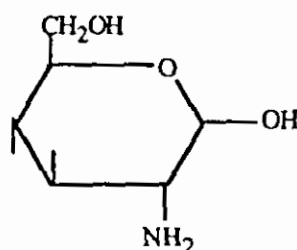
الشكل المفتوح

3 - الكالاكتور أمين

وهو أحد مكونات بعض السكريات المتعددة المخاطية الموجودة في الغضاريف، والعظام، وقرنية العين، والجلد، فالكوندريوتين هو بوليمر من أستيل كالاكتور أمين مع حامض كلوكيورنك المادة المهمة في الغضروف والجلد والأوتار والعظم البالغ والقرنية وصمامات القلب :



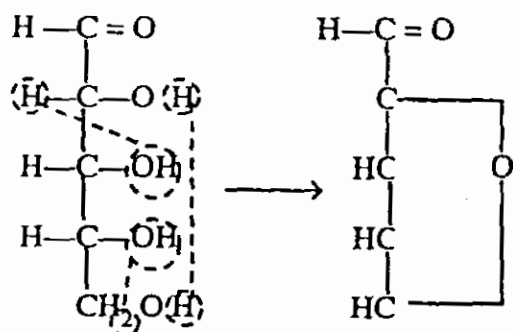
الشكل المفتوح



الشكل المغلق

4 - الفورفورال

عند تفاعل السكريات الخماسية مثل الرايبوز مع 17% من حامض الهيدروكلوريك يتكون الفورفورال، حيث تنتج السكريات سداسية الكربون مشتق الفورفورال (هيدروكسي مثيل الفورفورال) :



الفورفورال

سكر خماسي Pentose

Furfural

إن تفاعل السكريات الأحادية مع الحوامض يعتمد كثيراً على تركيز الحامض، وإن الفورفورال ومشتقاته تتحدد مع مختلف الفينولات مكونة مركبات ملونة تعتمد عليها أغلب الكشف اللونية للسكريات .

5 - السكريات الأحادية متشعبة السلسلة

تتميز هذه السكريات بتشعب تسلسلها، وتوجد في مصادر طبيعية مختلفة بالاعتماد على عدد ذرات الكربون وفي كيفية تشعبها.

5 - 7 التركيب الحلقي للسكريات Ring Structures

للسكريات ذات صيغة فشر (سلسلة مفتوحة) مجموعة الدهايد حرة وهو لا ينطبق مع بعض التفاعلات، ومنها :

1 - عدم إظهار الكلوكوز كشفاً لمجموعة الألدهايد (تكوين لون أحمر بنفسجي مع محلول صبغة فيوشن Fuchsine).

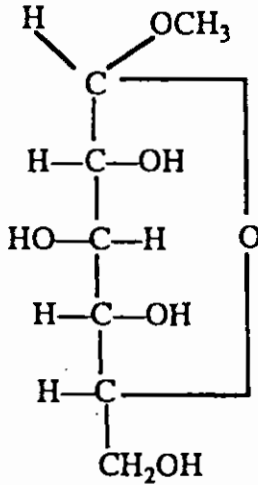
2 - عند إضافة حامض الكبريتيك المركز إلى جميع السكريات تنتج مشتقات الفورفورال (حلقية التركيب).

3 - تغير درجة الاستدارة النوعية بمرور الزمن، وسبب ذلك يعود إلى أن السكريات وخاصة تلك التي تذوب في الماء تكون على شكل حلقي وتتصل بالمجموعة الألدهايدية (الأوكسجين مع إحدى مجاميع HO في الذرة الكربونية الخامسة)، وتفسير ذلك يعود إلى أن مجموعة الألدهايد تكون مجموعتين من الهيدروكسيل محل الأوكسجين، وبعد ذلك يفقد جزيئة من الماء من أحد مجاميع هذه الهيدروكسيل مع مجموعة هيدروكسيل آخر في ذرة الكربون الخامسة، ويتكون عندئذ مركبان حلقيان أوكسجينيان 1 - 5 أو 1 - 4 إما على شكل الفا α أو بيتا β يدعيان الأنومرات amomers .

بالإضافة إلى ذلك فإن الكلوكوز يوجد بكميات قليلة جداً على شكل الألدهايد متوازنة مع α و β وهذه الكمية القليلة غير كافية لإعطاء نتيجة إيجابية لكشف شف.

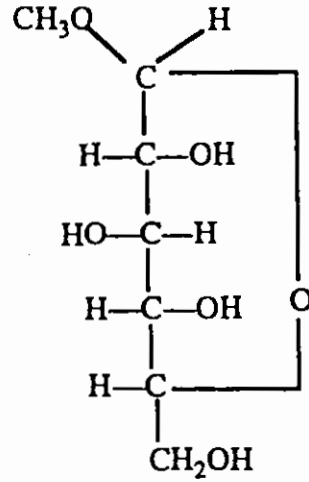
5 - 7 - 1 أشكال فيشر الحلقية

يتكون المشتق المشيلي للكلوكوز نتيجة تفاعل الكلوكوز مع الكحول المشيلي بوجود غاز الهيدروكلوريك HCL ، ولهذا المشتق متشابهان ضوئيان : الاول دوران نوعي Specific Rotation قدرة $+159^\circ$ وللثاني دوران نوعي قدرة -34° ويسميان بـ Methyl α -D-glucoside و "Methyl β -D-glucoside" على التوالي.



METHYL α -D-GLUCOSEDE

$$(\alpha) = +159^\circ$$

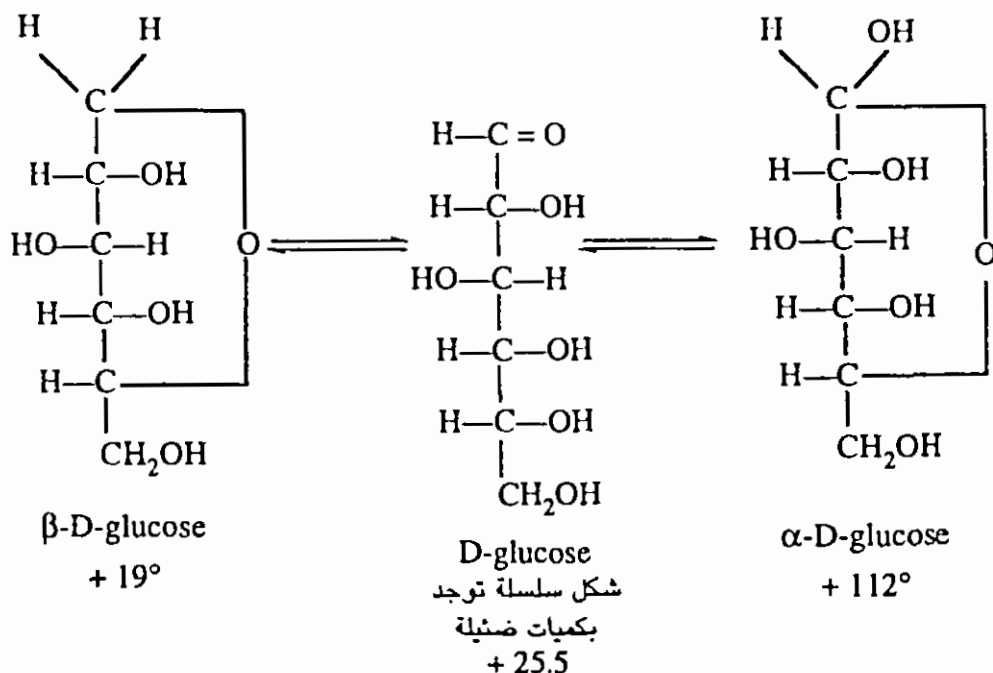


METHYL - β -D-GLUCOSIDE

$$\alpha(B) = -34^\circ$$

ويعود سبب تكون هذين المتشابهين إلى الحلقة التي تربط ذرات الكربون والتي تزيد من عدد ذرات الكربون غير المتناسقة، إضافة إلى ذلك فقد لاحظ كل من Tanret و Dubrimfamr بأن الدوران الضوئي لمحاليل السكريات يتناقص تدريجياً ويثبت بعد ذلك، وأن التغير في الدوران هذا هو صفة عامة للسكريات المختزلة عدا بعض الكيتوسات Ketoses وقد تمكن Tanret من تحضير أشكال متشابهة للكلوكوز D-Glucose بواسطة التبلور تحت ظروف مختلفة، فيفضل مثلاً الشكل الذي له دوران نوعي $(+112^\circ)$ من الماء أو الكحول المخفف بدرجة حرارة الغرفة، ويتناقص هذا

الدوران النوعي إلى أن يصل +52.5 ويكون شكلاً آخر من الكلوكوز عندما يتبلور في الماء بدرجة حرارة أكثر من 98° درجة مئوية بدرجة دوران نوعي قدرها +19° يتغير إلى +52.5° بعد فترة زمنية. وسمي الشكلان بـ ألفا (D) كلوكوز، وبيتا (D) كلوكوز على التوالي وتعرف العملية بالدوران التلقائي (Mutarotation).



ويمكن ملاحظة التغير في الدوران النوعي للكيتونات السداسية مثل الفركتوز، حيث تتكون أشكال متعددة لها تابعة إلى النوع بيتا، فالأول يحمل حلقة من ست ذرات كربون، والثاني من خمس ذرات.

5-7-2 الحجم الحلقي للسكريات الحرة

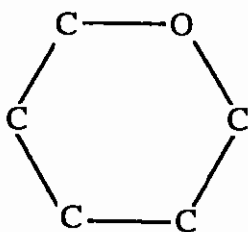
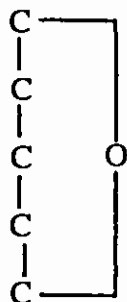
تمت معرفة الحلقة وحجمها من دراسات مختلفة، فمثلاً يتأكسد كل من الشكلين ألفا أو بيتا للكلوكوز (D) باستعمال الهايبوبرومايت ويكونان D-Glucono- δ -Lactone مما يدل على أن الحلقة الأساسية لهذين الشكلين سداسية، وقد أكدت ذلك الدراسات

التي قامت على بعض السكريات الأحادية باستعمال أشعة أكس وثبت منها بأن الكلوكوز هو سداسي الشكل (Pyranoses) مثل كلوكوبايرينوز D- Glucopyranoses. وكذلك الكليكوسيدات الطبيعية مثل مثيل الفاكليكوبيرانوسايد Glycofuranosides التي تكون أيضا هذا الحجم الهيكلي. وهناك كلايكوسيدات أخرى كالكلوكوفيراسايدات Glycofuranosides التي تكون هيكلًا كربونياً خماسياً مثل الكاما كليكوسايدات γ -Glycosides.

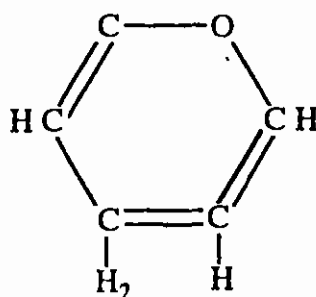
الخماسيات والسداسيات الحلقية :

البيرانوسات والفيورانوسات Furanoses and Pyranoses

أطلق هورات Haworth اسم Pyranoses على الأشكال السداسية الحلقية للسكريات وهي مشتقة من الحلقة الكربونية الخماسية بيران Pyran مضافاً إليها ذرة أوكسجين:

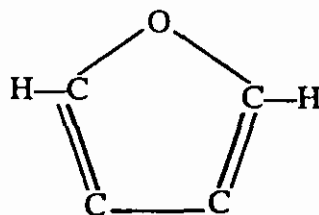
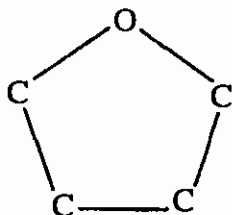
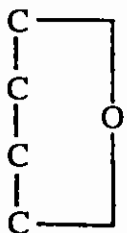


Pyranose



Pyran

وبنفس الطريقة تابع هوارث Haworth السكريات خماسية الحلقة التي أطلق عليها اسم الفيورانوسات والمشتقة من الفيوران Furan :



Furan

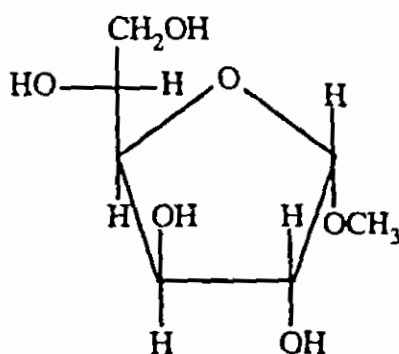
وعندما يصبح الـ H التابع لمجموعة الهيدروكسيل مضافاً إلى جهة واحدة من الأصرة المزدوجة للأوكسجين التابع لمجموعة الهيدروكسيل يتكون الألفا (D) كلوكوبرانوز D- Glucopyranose، أما إذا أضيفت إلى الأصرة المزدوجة في الجهة المقابلة يتكون الـ بيتا - D - كلوكوبرانوز D- Glucopyranose .

وتعتبر أشكال البيرانوسات Pyranoses للسكريات هيمي اسيتالية داخلية تتكون باتحاد مجموعة الألدهايد أو مجموعة الكيتون مع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون الخامسة، أما أشكال الفيورانوز Furanose فتتكون بالاتحاد بين الألدهايد أو الكيتون مع هيدروكسيل الذرة الرابعة الكربونية.

أما أشكال البيرانوسات Pyranoses للالدوبنتوسات Aldopentoses فهي تختلف عن تلك التي للالدوهكسوات Aldohehexoses في التوزيع حول ذرات C_2 ، C_3 فقط، أما التوزيع على C_4 فهو متماثل في جميعها.

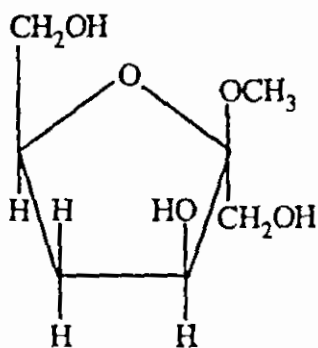
التركيب الحلقي الخماسي للدوريات السداسية Aldohexose

يمكن رسم جميع السكريات السداسية الألدهايدية، حيث يشبه التوزيع حول ذرات $C_2 - C_3$ ذلك الموجود في البيرانوز Pyranose والاختلاف الوحيد هو في اتجاه مجموعة OH في ذرة C_5 ، وكذلك في جزء الجزيئة الذي يكون خارج الحلقة والذي يشمل الذرات $C_5 - C_6$.

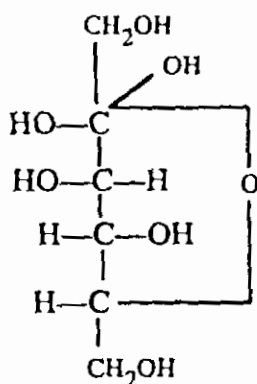


Methyl α -D-glucopyranoside

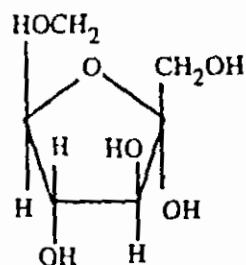
إضافة إلى ذلك، يمكن رسم السكريات الكيتونية السداسية بالشكل الحلقي التالي :



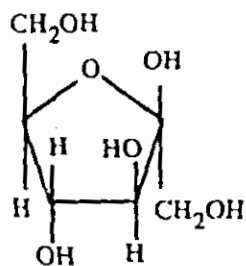
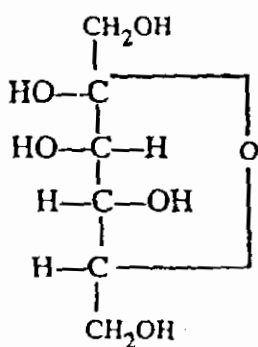
Methyl β -D-fructofuranoside



ا)



α -D-fructofuranose



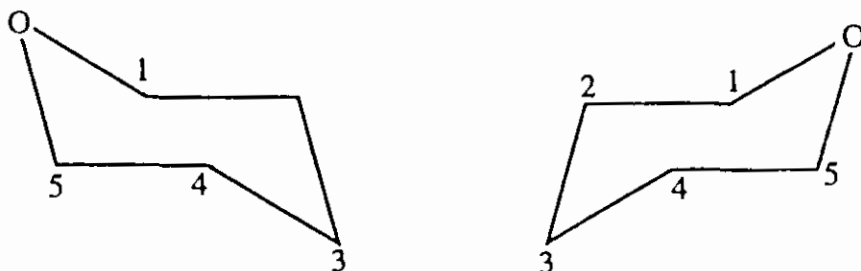
β -D-fructofuranose

ويمكن كذلك رسم هيكل الحلقة الخماسية للالدينتوسات D- Aldopentoses وبوضع يشبه الحلقة السداسية عدا التوزيع حول C_2 ، C_3 .

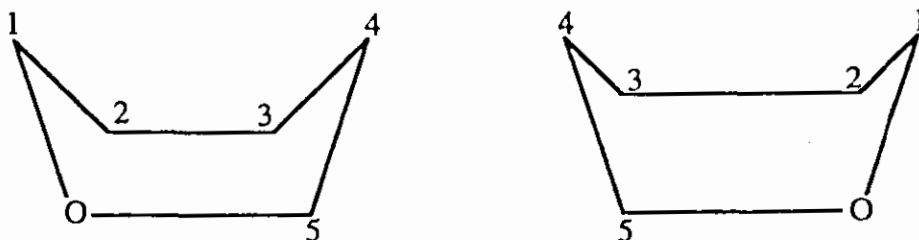
5 - 7 - 3 الصيغ الوضعية الأخرى Other conformational formulas

اقترح هوارث صيغاً توضح فيها وضعية الاشكال الحلقية نتيجة الدراسات التي تمت بالاشعة السينية للصورة الحلقية للكلوكوز D- Glucose السداسية، ففي معظم السكريات توجد بشكل كرسي وبعضها بشكل زورق.

من الممكن أن تتوضح مواقع الذرات والمجاميع المختلفة المتصلة بذرات الكربون على السكريات عن طريق الدراسة التفصيلية للتركيب البنائي الحلقي، هذه المواقع إما تكون متصلة بصورة رأسية، أو مائلة كما في الاشكال التالية :

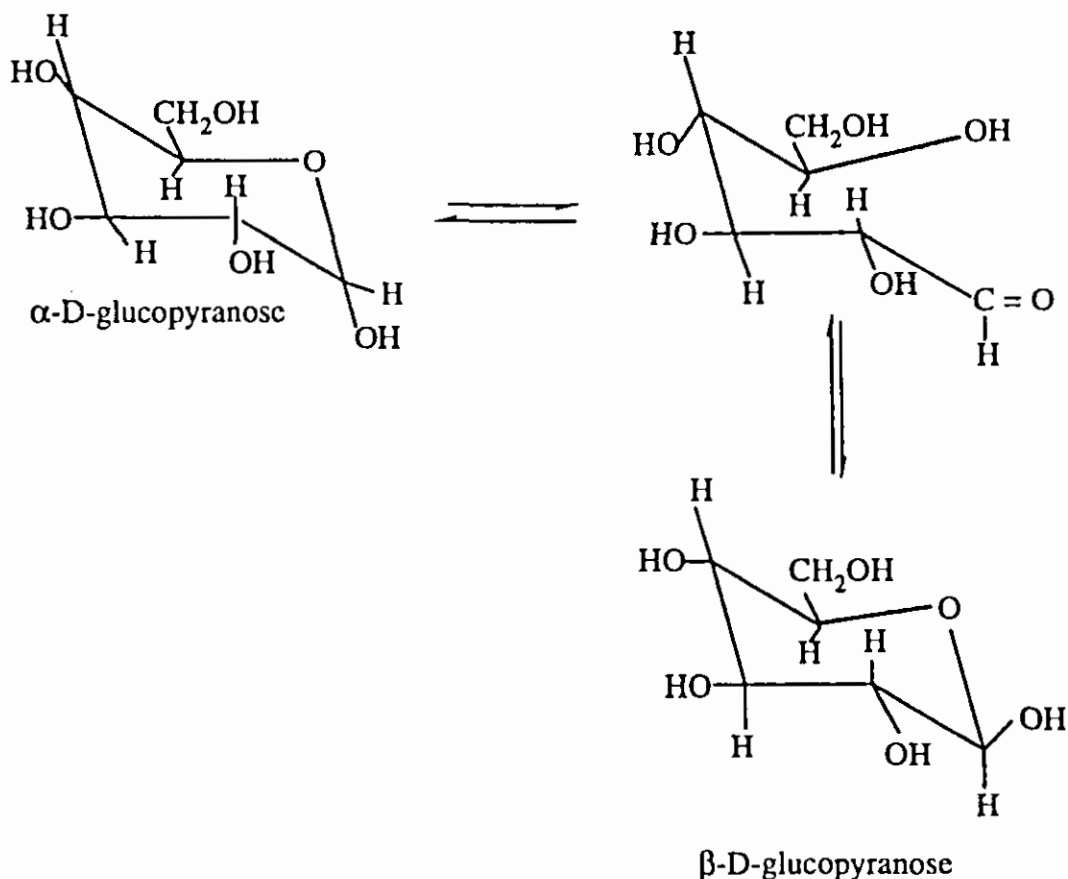


صيغة الكرسي لـ Pyranose



صيغة الزورق لـ Pyranose

إن أكثر هذه الصيغ استعمالاً هي صيغة الكرسي، والمثال التالي يوضح هذه الصيغة أثناء تحويل الفا (D) والبيتا للكلوكوز ذي الحلقة السداسية.



تكون أشكال الكرسي أكثر استقراراً وتعتبر الحلقات المسطحة لتراكيب هاورث أشكالاً مبسطة. ويلاحظ من الشكل أعلاه تواجد كل من ألفا وبيتا - كلوكوز بشكل الكرسي. وتضم أكبر عدد ممكن من المجاميع الكبيرة المعوضة التي تتجه إلى الخارج وبعيداً عن الحلقة.

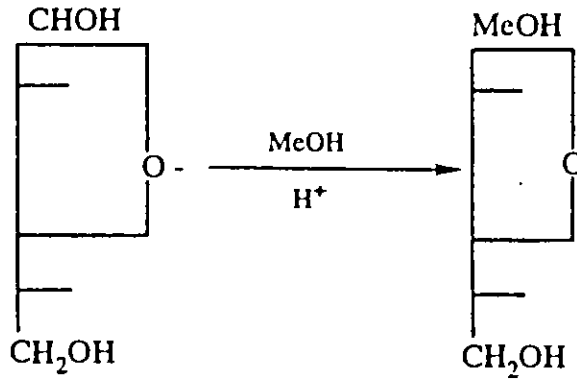
5 - 7 - 4 طرق إثبات التركيب الحلقي للسكريات

Methylation

(1) المثيلة

١ - عند تفاعل الكلوكوز مع الكحول المثيلي بوجود عامل مساعد (مثل غاز الهيدروكلوريك HCl) يتكون خليط من متناظرين يسميان على التوالي Methyl α - D-Glucoside و β - D-Glucoside. ويتطلب التفاعل وجود ذرة

كربون رقم (1) غير متناسقة هما أسيتاليه Hemiacetal داخل الجزيئة أي بين مجموعة كربونيل الالدهايد وإحدى مجاميع الهيدروكسيل.



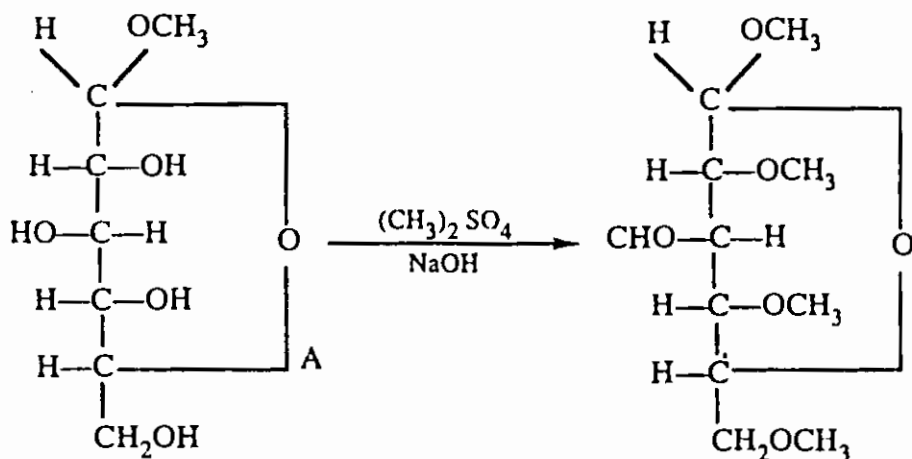
- ب - لا يكون محلول الكلوكوز مركبات الشف Schiff نظرا لغياب مجموعة الالدهايد.
- ج - خاصية الدوران التلقائي Mutarotation : عند بلورة الكلوكوز يتكون المتناظر ألفا الذي يقدر دورانه النوعي بـ 112° + تتغير تلقائيا إلى 52° + بسبب حدوث التركيب الحلقي، أي أن تركيبات الاسيتال لا تفتح وتغلق تلقائياً مثل هيمي أسيتال، فلا تتميز الكلايكوسيدات بخاصية تغير التدوير الضوئي.
- د - الكلايكوسيدات شأنها شأن الاسيتال ثابتة تجاه القواعد لكنها تنميا بالاحماض المخففة.
- هـ - نعطي كشفاً سالباً مع محاليل توالين وبنديكت.

(2) المثيلة بطريقة Haworth و Irvine

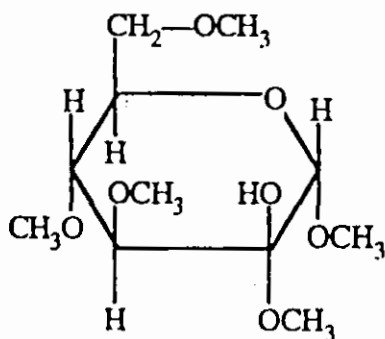
إستعمل هوارث "Haworth" الكبريتات ثنائية المشيل في محيط قاعدي لتحويل المجاميع الهيدروكسيلية إلى مشتقات مثيلية.

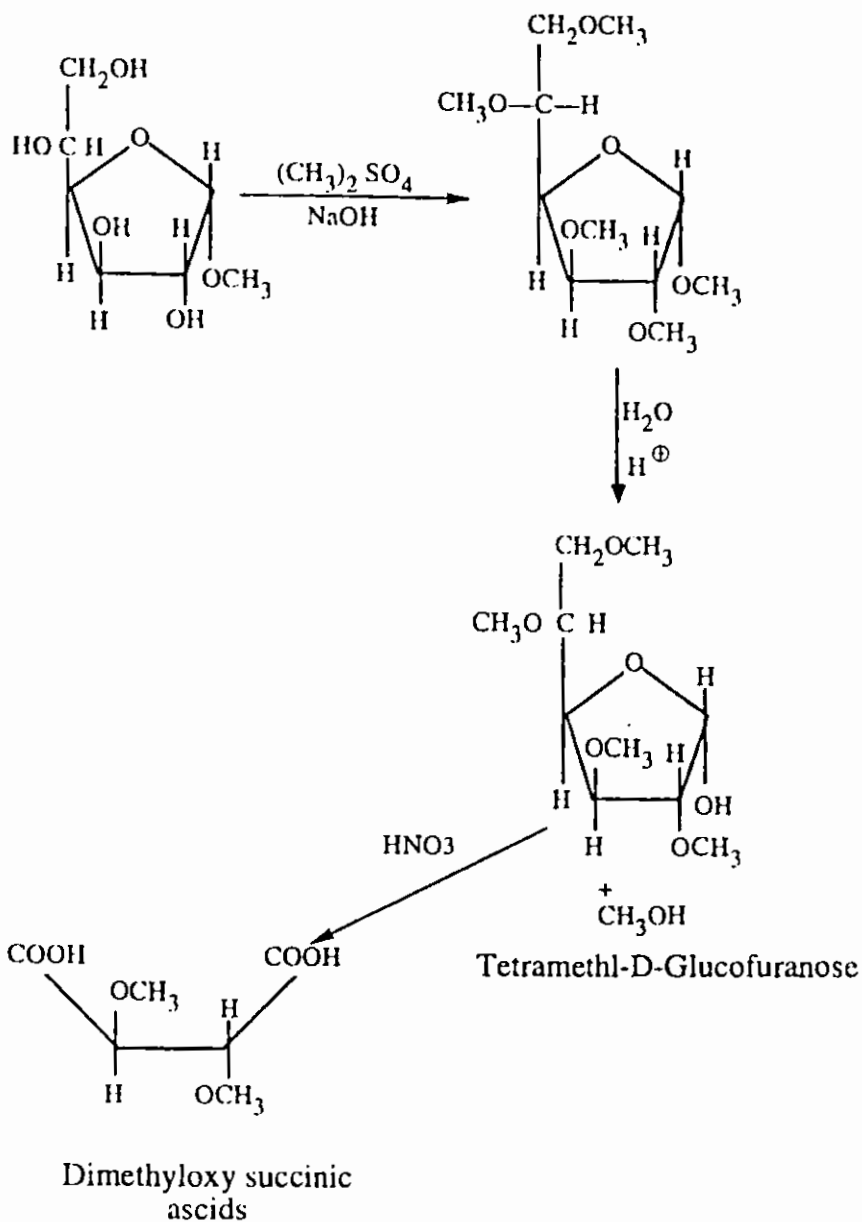
إن هذه الطريقة التي ابتدعها هوارث مكنت من معرفة أن كلايكوسيدات المثلية لها حلقة سداسية، حيث كما ذكرنا أن رباعي المشيل للكلوكوز يكون حامض ثلاثي ميثوكسي كلوتارك وحامض ثنائي ميثوكسي سكسنيك عند استعمال السلسلة المفتوحة للكلوكوز، ويعطى تكون هذين الناتجين بسبب تكسر واحدة أو أخرى من رابطتي

كاربون - كاربون اللتين تشترك بهما الكربون والحاملة لمجموعة الهيدروكسي.



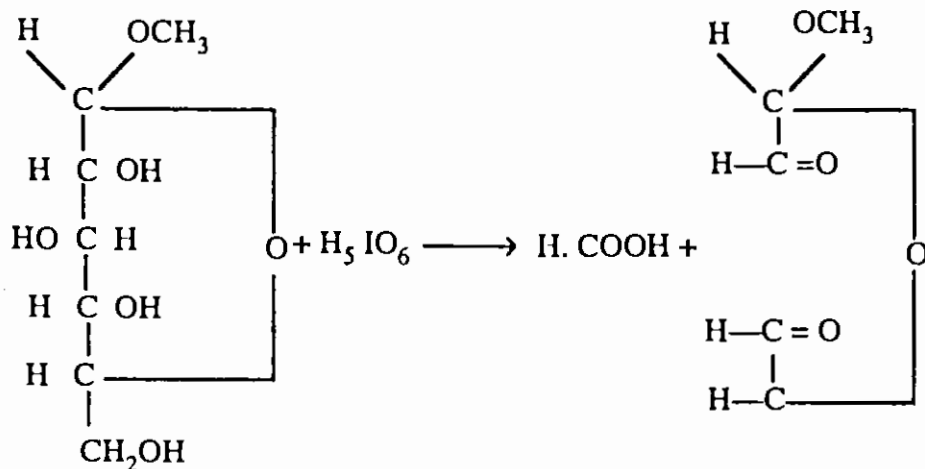
Pentamethyl D- Glucopyranose
methyltetra-o- methyl- α - D-glucopyranoside.





(3) الأكسدة بواسطة حمض البيريودك Periodic

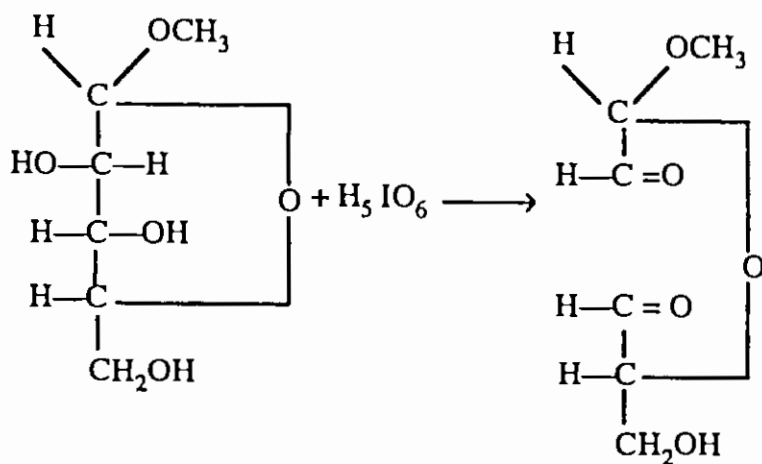
قام كل من جاكسون Jackson وهدسون Hudson بإثبات حجم التركيب الحلقي، وذلك من خلال أكسدة الكلايكوسيدات كما في التفاعلات التالية:



Methyl α -D- glucopyranoside

الالدهايد الثنائي

فالحلقة السداسية تعطي الالدهايد الثنائي وحمض الفورميك، بينما تكون الحلقة الخماسية الالدهايد الثنائي فقط :



Methyl α -arabinofuranoside

الالدهايد الثنائي

5 - 8 السكريات المحدودة Oligosaccharides

تنقسم السكريات المحدودة حسب عدد الوحدات المكونة لها إلى :

1 - السكريات الثنائية Disaccharides

- أ - المالتوز (كلوكوز + كلوكوز).
- ب - اللاكتوز (كلوكوز + كالكتوز).
- ج - السكروز (كلوكوز + فركتوز).
- د - سكريات أخرى (السليبيايوز، الجنتيوبايز، والملي بايوز التورانسوز).

2 - السكريات الثلاثية Trisaccharides

- أ - الرافينوز (كلوكوز + كلوكوز + كالكتوز).

3 - السكريات الرباعية Tetrasaccharides

- أ - ستاكيوز (كالكتوز + كالكتوز + فركتوز + كلوكسوز).

السكريات المحدودة هي المركبات التي تتكون من 2 - 6 أو 2 - 10 وحدات سكرية مرتبطة بأواصر كلايكوسيدية تتكون بفقد جزيئة ماء تختلف لمواقعها ووحدات بنائها (عدداً ونوعاً)، لذا فهي تختلف تبعاً للأسس التالية :

- أ - موقع الرابطة الكلايكوسيدية.
- ب - موقع الرابطة الكلايكوسيدية (ألفا وبيتا).
- ج - نوع وعدد السكريات الأحادية.
- د - التركيب البنائي للسكريات الأحادية المكونة .

5 - 8 - 1 السكريات الثنائية

تتكون السكريات الثنائية من وحدتين من السكريات الأحادية ترتبط تساهمياً مع بعضها البعض عن طريق الأصرة الكلايكوسيدية. يوضح الجدول (5 - 9) نوعين من السكريات الثنائية :

1 - السكريات الثنائية المختزلة.

ب - السكريات الثنائية غير المختزلة.

الجدول (5 - 9)

السكر الثنائي $C_{12}H_{22}O_{11}$	أنواع السكريات الثنائية	مكونات السكر الثنائي
أ- السكريات المختزلة :		
(1) المالتوز	Maltose	كلوكوز + كلوكوز
(2) اللاكتوز	Lactose	كلوكوز + كاللاكتوز
(3) السليبايوز	Cellobiose	كلوكوز + كلوكوز
(4) الجنتبايوز	Gentbiose	كلوكوز + كلوكوز
(5) الملي بايوز	Melibiose	كلوكوز + كاللاكتوز
(6) التورانوز	Turanose	كلوكوز + فركتوز
ب - السكريات غير المختزلة :		
السكروز	Sucrose	كلوكوز + فركتوز
الترهالوز	Trehalose	كلوكوز + كلوكوز

وتعتبر كل من السكريات الثنائية، واللاكتوز، والمالتوز، من أكثر السكريات أهمية، ويمكن اعتبار السكريات الثنائية من الكلايكوسيدات الطبيعية وبالأخص السكروز واللاكتوز، فالسكروز من السكريات المعروفة جيداً في النباتات (البنجر السكري)، قصب السكر، أما اللاكتوز فموجود في الحليب، والمالتوز موجود ولكن بحدود وتكون نتيجة تحلل الغشاء المائي، أما السليبايوز Cellobiose فهو حصيلة تحلل السللوز المائي .

الأصرة الكلايكوسيدية : تتكون هذه الأصرة نتيجة ارتباط المجموعة الهيدروكسيلية للسكر الأول مع ذرة الكربون الأنوميرية للسكر الثاني.

وتشمل دراسة التركيب البنائي للسكريات الثنائية ما يلي:

أ - قياس قابلية الاختزال للسكر الثنائي .

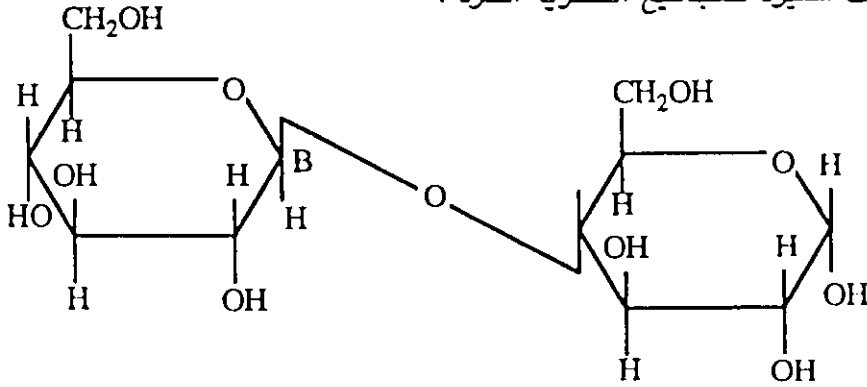
ب - التحلل المائي بالحامض لمعرفة مكونات السكر الثنائي .

ج - قياس الدوران النوعي للسكر الثنائي بالإنزيمات لمعرفة نوع الأصرة الكلايكوسيدية الفا α أو بيتا β .

د - المثيلة مع التحلل المائي بالحامض للسكر الثنائي لتكوين سكريات أحادية ذات مجموعة الميثيل بطريقة الكروموتوغرافيا- الغاز- السائل ويمكن الاستفادة من هذه الطريقة لمعرفة كيفية اتصال السكريات الأحادية مع بعضها.

السلوبايوز Cellobiose

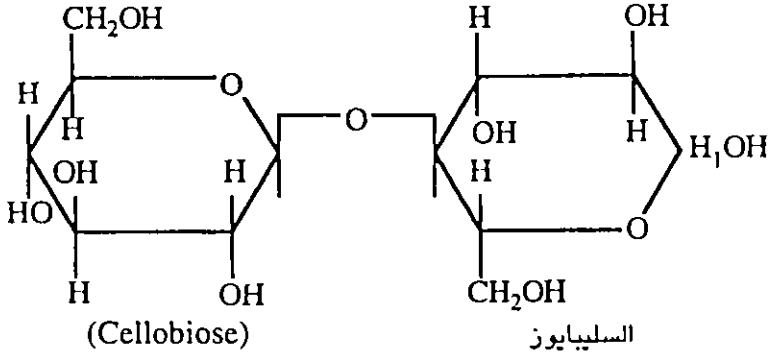
ويتكون السلوبايوز من التحلل المائي غير الكامل للسللوز، ويتركب من جزيئين من الكلوكوز يمكن فصلهما بالأحماض أو الإنزيم Emulsion، وهو سكر مختزل يعطي التفاعلات المميزة للمجاميع السكرية الحرة .



4-O-3-D-Glucopyranosyl-D-Glucopyranose.

Cellobiose (الشكل الفا)

دراسة التركيب البنائي للسكر ثنائي السليبيايوز Cellobiose



"Octamethyl Cellobiose" أي السليبيايوز ذو ثمانية مجاميع مثيلية أو يمكن تسميته بـ Methyl hepta-O-methyl cellobioside .

وعند تحليل المركب الأخير مائياً يتولد المركب 2,3,4,6-Tetramethyl-d-glucose .

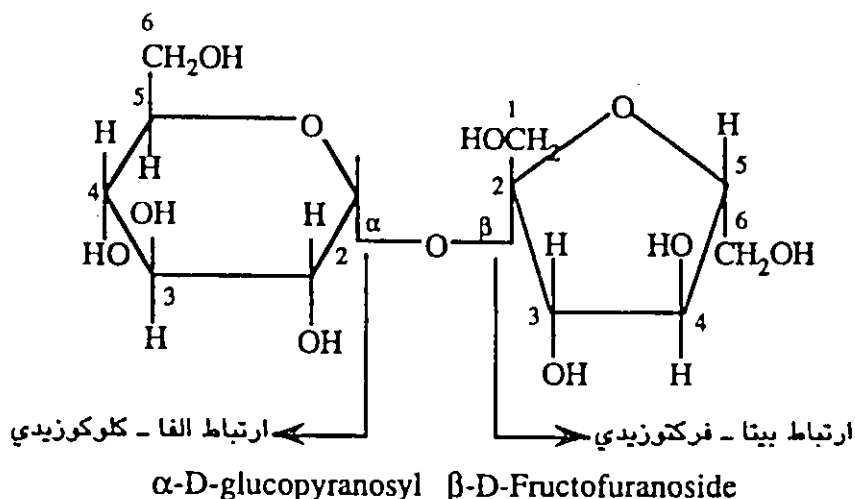
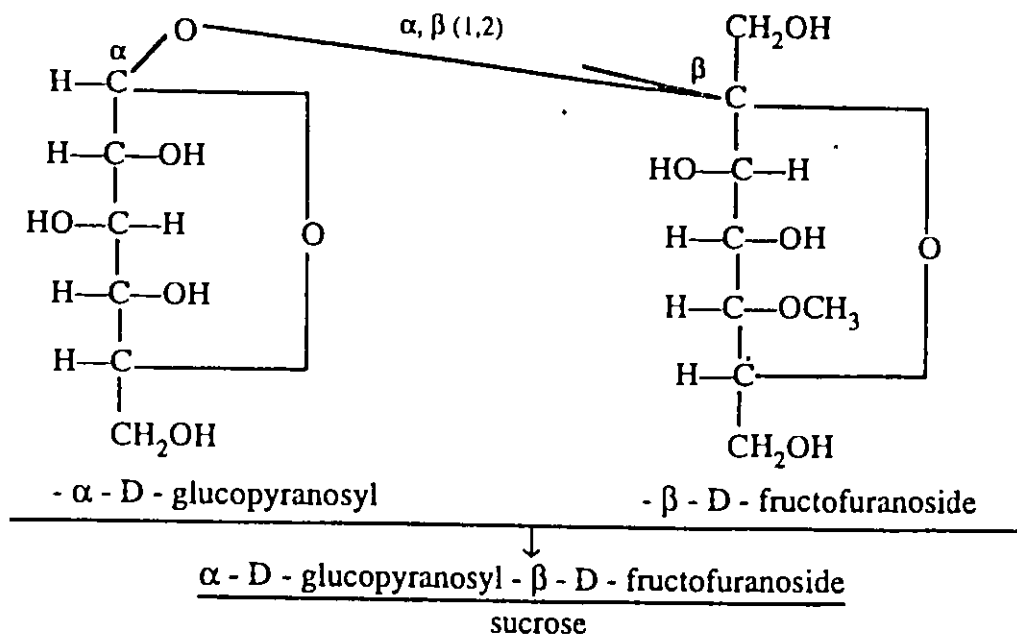
والميثانول (المركب الأول يوضح أن الكلوكوز بشكل سداسي Pyranoid) والمركب الثاني إما أن يكون بشكل سداسي Pyranoid خلال (C4) أو خماسي Furanoid خلال (C5) .

ينتج حامض السليبيايونك "Cellobionic acid" عند أكسدة السكر بواسطة ماء البروم .

السكروز

يلاحظ من التركيب الكيميائي للسكروز أنه يتكون من الكلوكوز والفركتوز متصلين بين المجاميع المختلة الموجودة في ذرات الكربون الانوميرية (ذرة الكربون رقم 1 وذرة الكربون رقم 2)، وبالتالي فيصبح السكروز غير مختزل.

يعتبر السكروز أكثر حلاوة من الكلوكوز وأقل حلاوة من الفركتوز وكذلك أكثر حلاوة من كل من المالتوز واللاكتوز.



اللاكتوز Lactose

ويسمى بسكر الحليب ويولد أثناء تحلله المائي الكلوكوز والكاللاكتوز، ونظراً لاحتوائه على مجموعة كاربونيلية حرة في مجموعة الكلوكوز، لذا يطلق عليه السكر الثنائي المختزل. وخلال عملية الهضم يتم تحلله بواسطة الإنزيم اللاكتيز (Lactase) الموجود في الخلايا المخاطية المعوية.

يوجد اللاكتوز (سكر الحليب) في حليب اللبائن ويشكل 5 - 8% من مكونات الحليب البشري، و 4 - 6% من حليب البقر، ويمكن الحصول عليه في عملية تصنيع الجبن. يتكون هذا السكر من اتحاد جزيئة α -D-Glucopyranose مع β -D-Galacto-pyranose. حيث تتصل ذرة الكربون الرابعة من الكلوكوز برابطة كلايكوسيدية مع ذرة الكربون الأولى من الكالاكتوز وهذه الرابطة من نوع (4 \rightarrow 1) β (بيتا).

وهناك نوعان من اللاكتوز يمكن الحصول عليهما وهما الفا لاكتوز وبيتا لاكتوز. وهما من السكريات المختزلة التي تعطي ظاهرة تغير التحويل الضوئي، إضافة إلى ذلك فهي تكون أوسازون "Osazone" مع الفنيل هيدرازين "Phenyl hydrazine".

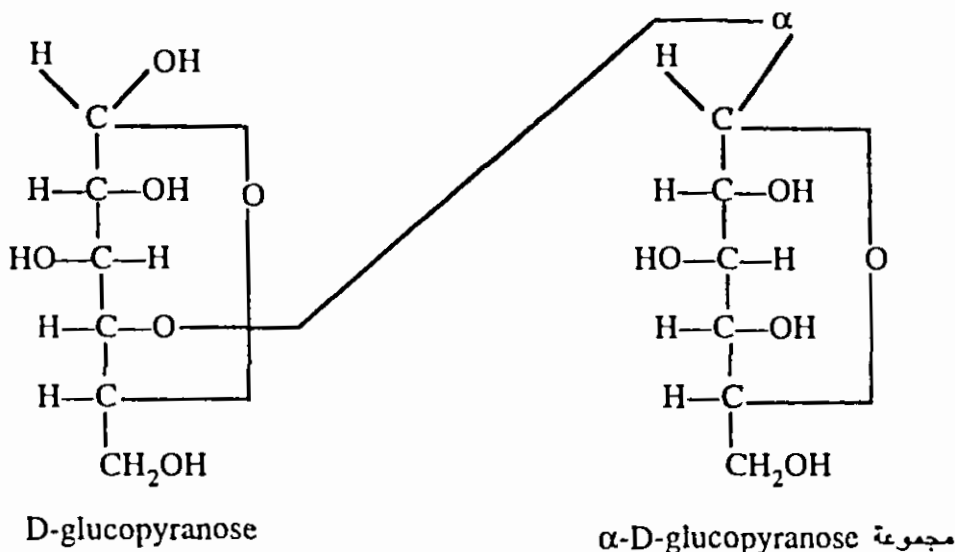
يتحلل اللاكتوز مائياً بالحامض والإنزيم Lactase إلى مكوناته : الكلوكوز، والكالاكتوز، وهو سكر مختزل يكون الأوسازون (Osazone)، والسيانوهدرين Cya-nohydrin، وأكسيم Oxime، ويتكسر بواسطة القلويات ويحتوي على مجموعة سكرية حرة في تركيبه.

وعندما يتأكسد اللاكتوز (تتحول مجموعة الألدهايد الحرة إلى مجموعة الكربوكسيل يكون حامض لاكتوبايونيك (Lactobionic)، كما يقوم الإنزيم بيتا كلايكوسيداز (β -Glycosidase) بتكسير الأصرة الكلايكوسيدية من نوع بيتا، وهذا يؤكد أن السكر هو بيتا كلوكوز كالاكتوسليد "Glucose B— Galactoside"، وقد تم تثبيت التركيب البنائي لهذا السكر من التجارب التي ذكرناها وكذلك من مثيلة اللاكتوز.

المالتوز :

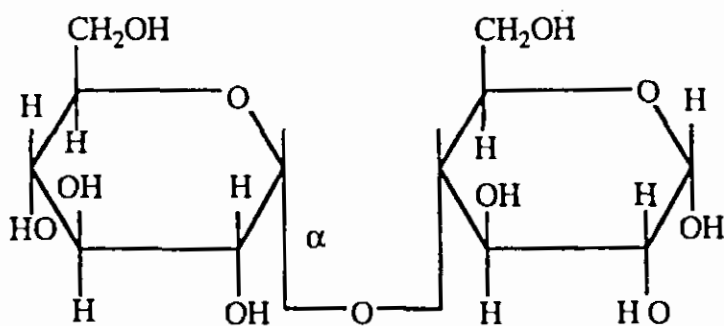
يتكون هذا السكر من اتحاد جزيئين من (D) كلوكوبيرانوز أحدهما في الوضع الفا، وتكون الأصرة الكلييكوسيدية نتيجة اتصال ذرة الكربون الأولى (الأنوميرية) من الوحدة الأولى مع ذرة الكربون الرابعة من الوحدة الثانية. أي الرابطة (1 \leftarrow 4)، حيث يكون الترتيب الفراغي لذرة الكربون الأنوميرية من النوع الفا.

ويتكسر السكر بواسطة الإنزيم مالتيز Maltose ويحتوي على مجموعة حرة تعطي الصفات الخاصة بها، وعلى ضوء هذه المعلومات فللسكر التركيب البنائي :



4-O-α-D-glucopyranosyl-D-glucopyranose

الشكل (α) Maltose



الرابطه (الآصرة المالتوزية)

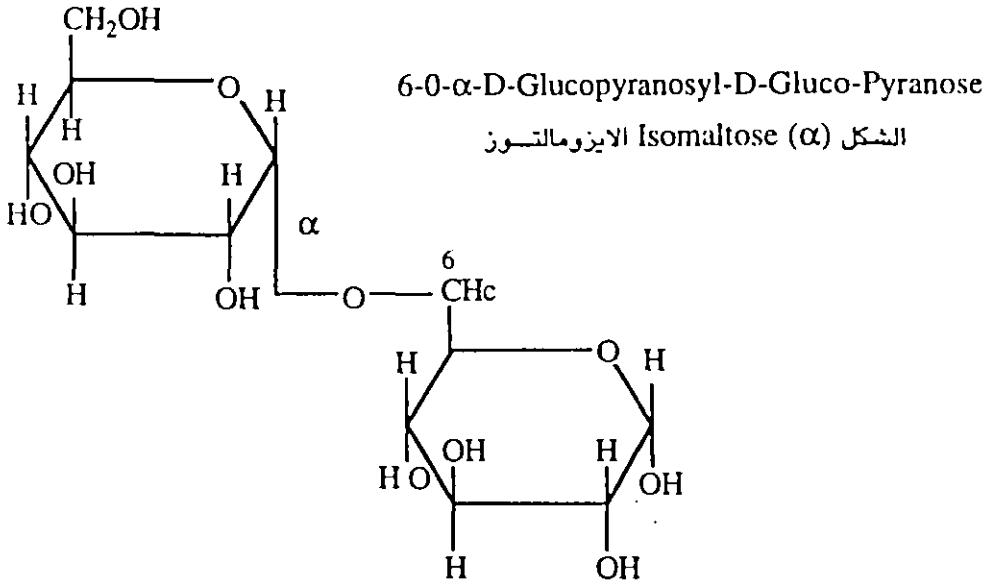
تسمى بالرابطه الاستيلية أو الكلايكوسيدية، وهي الرابطه أو الجسر الاوكسجيني الذي يتضمن وضع الحلقة الاولى في ترتيب ألفا، لذا يعتبر المالتوزر ألفا كلايكوسيدي α-glucoside

وتتصل بهذا الجسر ذرة الكربون رقم (1) من إحدى جزيئات الكلوكوز في ذرة الكربون رقم (4) للجزيئة الأخرى (ألفا 1 ← 4).

الايزومالتوز Isamaltose

6-O- α -D-Glucopyranosyl - D-Glucopyranose

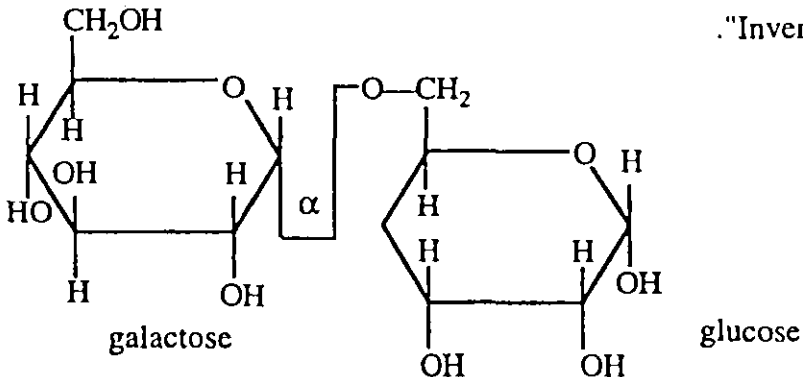
ويوجد كوحدة سكرية ثنائية في الكلايكوجين والـ أميلوبكتين "Amylopectin"، ويمكن أن يتحلل مائيا في المجرى المعدي بواسطة الإنزيم "Oligo 1, 6-Glycosidase"



الملي بايوز Melibiose

قام هوارث Haworth بدراسة التركيب الثنائي للسكر وسماه بـ :

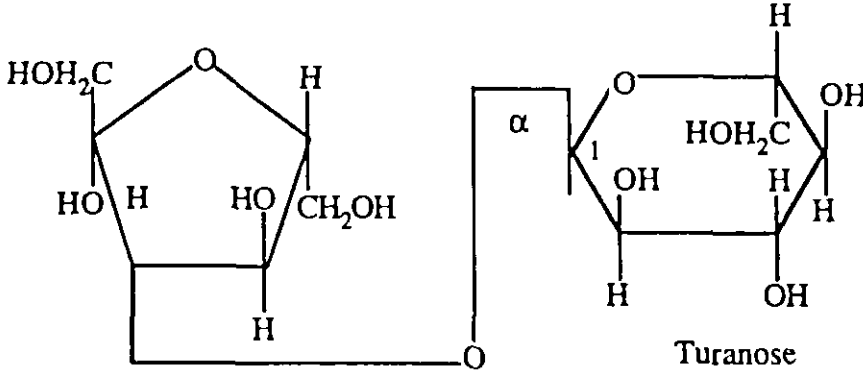
O- α -D galactopyranosyl (1 \rightarrow 6)-O-D-glycopyranose ولهذا السكر مجموعة حرة تستطيع أن تختزل وأن تقوم بالتفاعلات المميزة لمجموعة الألدهايد. ويتكون هذا السكر نتيجة تفاعل السكر الثلاثي الرافنوز Raffinase مع الإنزيم الانفيرتينز "Invertase".



التيوارنوز Turanose

ويحتوي هذا السكر الثنائي على مجموعة سكر حرة ويعطي تفاعلاتها المميزة، وله التركيب 1-O- α -D-Glucopyranosyl-D-Fructofuranose. ويتكون نتيجة التحلل

المائي الجزئي للسكر الثلاثي ملي زائتوز Melizitose



5-8-2 السكريات الثلاثية

من أكثر السكريات الثلاثية انتشاراً في الطبيعة هي المذكورة في الجدول التالي:

الجدول (5 - 11)

السكريات الثلاثية ومكوناتها

المكونات	السكريات الثلاثية
1- السكريات المختزلة	
كاللاكتوز + كاللاكتوز + كلوكوز	المانوترايوز Mannotriose
كاللاكتوز + رامنوز + رامنوز	الروبينوز Robinose
كاللاكتوز + رامنوز + رامنوز	الرامينوز Rhaminose
2- السكريات غير المختزلة	
فركتوز، كلوكوز، كاللاكتوز	الرافينوز Reffinose
فركتوز، كلوكوز، كلوكوز	الجنتيانوز Gentianose
كلوكوز، فركتوز، كلوكوز	المليزانوز Melezitose

١ - الـرافنوز Raffinose

وهو سكر ثلاثي واسع الانتشار ويوجد بكميات قليلة في النباتات وبنسبة 0.5% في البنجر السكري وبذرة القطن.

ويتكون من وحدات كالاكتوز (D-galactose) وكلوكوز وفركتوز D-Fructose والتي تكون وحدة سكروز ووحدة ملبيوز.

وعندما يتحلل الرافنوز مائياً وبصورة كاملة يتكون من كل من الكالاكتوز والكلوكوز والفركتوز.

إن عدم إمكانية الرافنوز على إعطاء الصفات السكرية العامة يدل على أن المجاميع الموجودة في الكلوكوز ، الكالاكتوز ، الفركتوز مشغولة بتكوين روابط كلايكوسيدية.

وقد اتضح أن الكلوكوز يرتبط مع الفركتوز بنفس الأصرة التي يرتبطان بهما عندما يكون السكروز، وأن الكلوكوز والكالاكتوز يرتبطان مثل السكر الثنائي الملي بايوز "Melibiose"، كما أن التحلل المائي المختلف يكون صورة عن التركيب البنائي له:

1 - التحلل المائي بواسطة الأحماض الضعيفة :

فركتوز - كلوكوز - كالاكتوز (الرافنوز)
↓ HOH

(Melibiose) فركتوز + كالاكتوز + كلوكوز (الملي بايوز)

2- التحلل المائي بواسطة السكريز Sucrase:

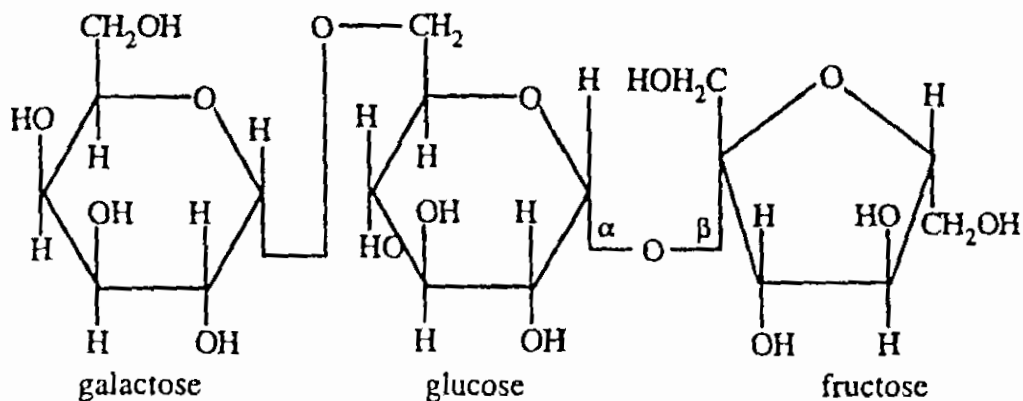
فركتوز - كلوكوز + كالاكتوز (الرافنوز)
↓ HOH

(Melibiose) فركتوز + (كلوكوز + كالاكتوز) الملي بايوز

3- التحلل المائي المالتيز Maltase :

فركتوز - كلوكوز - كالاكتوز (الرافنوز)
↓ HOH

(Sucrose) كالاكتوز + (كلوكوز + فركتوز) السكروز



melibiose

sucrose

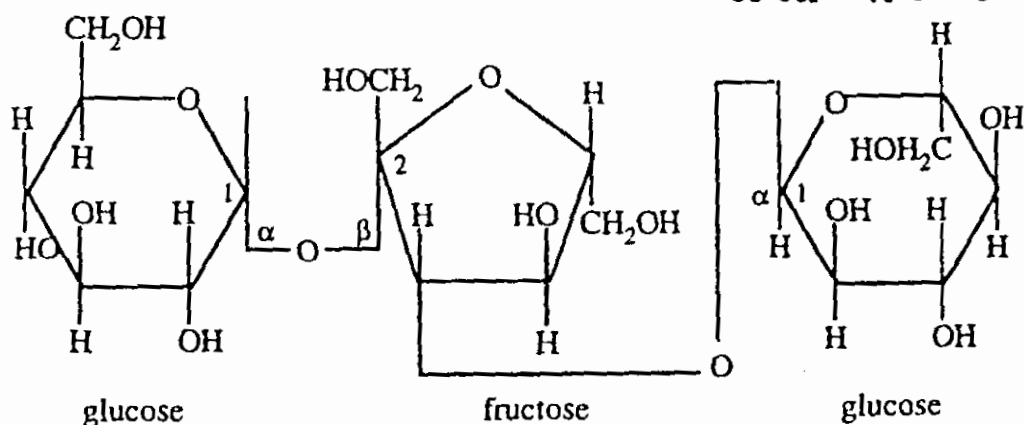
O- α -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 6)-O- α -D-glucopyranosyl - (1 \rightarrow 2) β -frucofuranoside

Raffinose الرافنوز

ويمكن أن يتخمر هذا السكر بواسطة الخميرة وأن يتكسر بواسطة الإنزيمات الموجودة في البكتيريا الموجودة في الجهاز المعدي المعوي .

ب - الملي زابيتوز Melezitose

ويتكون هذا السكر الثلاثي من كلوكوز D- Glucose وفركتوز D- Fructose مكونة تركيب السكروز، ووحدة الكلوكوز Glucose ترتبط مع وحدة فركتوز D- Fructose مكونة تركيب التيورانونوز Turanese:



sucrose

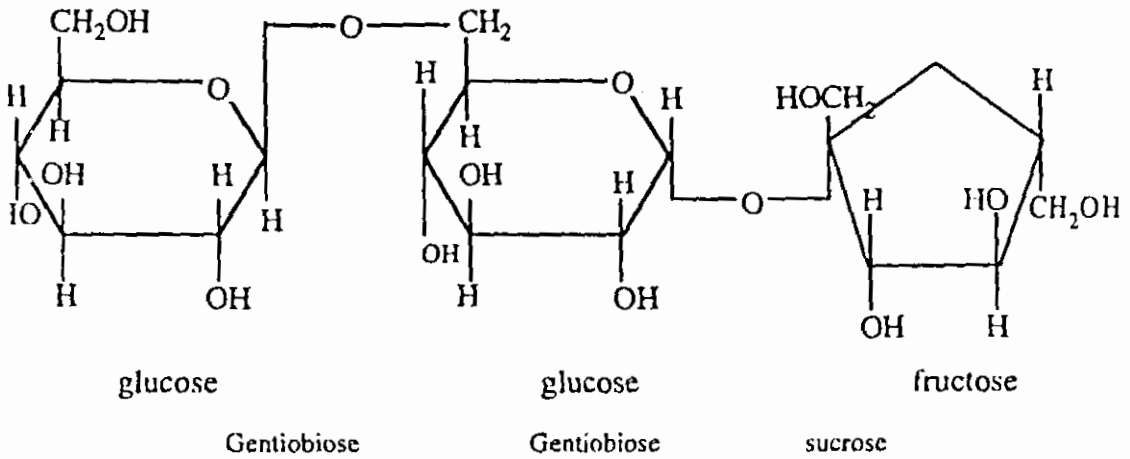
turanose

O- α -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 2) O- β -D-fructo-furanosyl

(3 \rightarrow 1) - α -D-glucopyranoside

الجنتيانوز Gentianose

ويوجد في كثير من النباتات (Gentiana) ويتكون من وحدتين من D- Glucopyra- nose مرتبطة برابطة جليوكوسيدية ألفا (1 → 6) معطية Gentiobiose. وهذه ترتبط بوحدة D- Fructose بالأصرة α و 1B → 2 كما في السكروز .

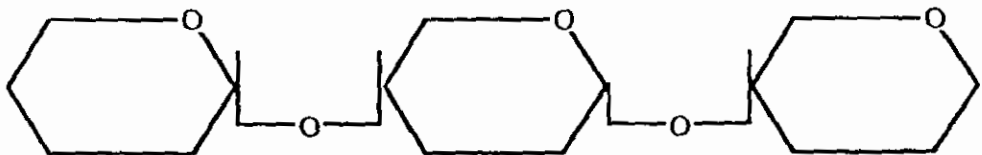


مسألة :

تم عزل سكر ثلاثي من الحليب وأضيف إليه الإنزيم بيتا - كالاكتوسيديز فحلله إلى الكالاكتوز والكلوكوز بنسبة 2 : 1 ، وعند اختزال السكر الثلاثي الأصلي باستعمال NaBH_4 ومثيلة وتحليله بواسطة الحامض وإعادة خطوة الاختزال مرة أخرى وبواسطة NaBH_4 أيضاً، وأخيراً تم أستلته (acetylation) باستعمال الاستيك أنهيدرايد (acetic anhydride) فتكونت ثلاثة مركبات ناتجة :

1 - 2, 3, 4, 6 - tetramethyl- 1, 5 - diacetyl- galactitol

ب - 2, 3, 4 - trimethyl- 1, 5, 6 - triacetyl galactitol



5 - 9 الطرق المستعملة لدراسة التركيب البنائي للسكريات المتعددة

تستعمل الطرق التالية لدراسة التركيب البنائي لهذه السكريات :

- 1 - التحلل المائي بالحامض : تعطي هذه الطريقة معلومات عن طبيعة الأصرة والوحدة وكذلك حجم الحلقة.
 - 2 - الحلل الأستيلي Acetolysis : حيث تتم معاملة السكريات مع الانهيدرايد الخليكي "Acetic anhydride" وحامض الكبريتيك لمعرفة وجود الأصرة (1,6) .
 - 3 - المثيلة : يمكن التعرف على حجم الحلقة في وحدات السكر الموجودة في هذه السكريات المتعددة.
- إن معظم الكربوهيدرات موجودة في الطبيعة بشكل سكريات متعددة ذات وزن جزيئي مرتفع وتقوم بعض من هذه السكريات حياتياً كاشكال خازنة للسكريات الأحادية بينما السكريات المتعددة الأخرى تقوم بوظيفة بنائية للجدران الخلوية والأنسجة الرابطة.
- عند تحلل السكريات المتعددة مائياً وبصورة كاملة بواسطة الأحماض وإنزيمات خاصة تولد سكريات أحادية أو مشتقاتها.
- تسمى السكريات المتعددة بالكلايكانات (glycans) التي تختلف بطبيعة الوحدات السكرية، وبطول سلاسلها، وبدرجة التفرع (التغصن Branching). وهناك نوعان من هذه السكريات وهما :
- 1 - السكريات المتعددة المتجانسة (Homopolysaccharides) : ومنها النشا والتي تتكون من وحدات كلوكوزية فقط.
 - 2 - السكريات غير المتجانسة (Heteropolysaccharides) التي تحتوي على نوعين أو أكثر من الوحدات السكرية مثل الهيالورونك "Hyaluronic acid" للأنسجة الرابطة.

وهو من الكربوهيدرات الاحتياطية للنباتات ويخزن في البطاطا وبذور البقوليات مثل الفاصوليا، القمح، الذرة، الرز ... الشعير... الخ. ولحبيبات النشا مظهر يتكون من طبقات متراسة بشكل حلقات دائرية أو بيضوية تعود إلى اختلاف نسبة الرطوبة فيها. وتختلف هذه الحبيبات في الحجم حيث يتراوح بين 10 إلى 100 مايكرون، وكذلك تختلف بشكلها من المصادر المختلفة للنشا عند فحصها بالميكروسكوب. ولا تذوب حبيبات النشا في الماء نظراً لوجود غلاف خارجي يحيط بمكوناتها، ولإذابتها يمزج بالماء وترفع درجة الحرارة بالتسخين فينفجر الغلاف الخارجي وتختلط محتوياتها بالماء فتذوب بالماء مكونة محلول سميك القوام جيلاتيني، والقلويات والفورمالدهايد تساعدان على الذوبان في درجة حرارة غير مرتفعة .

ويحضر النشا صناعياً من مصادره الغنية مثل الذرة والبطاطس. فعند تحضيره من البطاطا مثلاً يطحن ثم يفصل النشا عند وضع البطاطا أو الذرة في ماء يحتوي على ثاني أكسيد الكبريت (2%) في درجة حرارة (45 م) لمدة يومين أو ثلاثة حتى تتفكك الانسجة، ويكون النشا المستخرج منها ذا لون غير مرغوب به يمكن تبييضه باستعمال محاليل مخففة من هيبوكلورات الصوديوم .

ويتحلل النشا مائياً بإنزيمات خاصة، أو باستعمال الأحماض المعدنية كعامل مساعد. ويحدث التحلل المائي على خطوات تتكون فيها المركبات التالية :

نشا



دكسترين



مالتوز



كلوكوز

وتسمى هذه المركبات (الدكستريانات) في تحضير سائل الصمغ العجينة ومقاسات الأقمشة.

البناء الكيميائي للنشا :

تم معرفة البناء الكيميائي للنشا من التجارب التالية :

- 1 - التحلل المائي الكامل.
- 2 - التحلل المائي الجزئي.
- 3 - معاملة النشا مع البروميد الاستيلي لتكوين مشتق البرومو الاستيل للمالتوز.
- 4 - مثيلة النشا.

يتضح من التجربة (1) أن النشا يتكون من وحدات كلوكوزية سداسية الحلقة تربط C1 بـ C4 ، كما أن التجربة (2) تشير إلى وجود المالتوز وتوكلها التجربة (3) كوحدة بنائية للنشا، كما أن التجربة (4) تؤكد علي طبيعة الأصرة الكلايكوسيدية بين الوحدات الكلوكوزية والمتمثلة بـ $1 \leftarrow 4$ و $1 \leftarrow 6$.

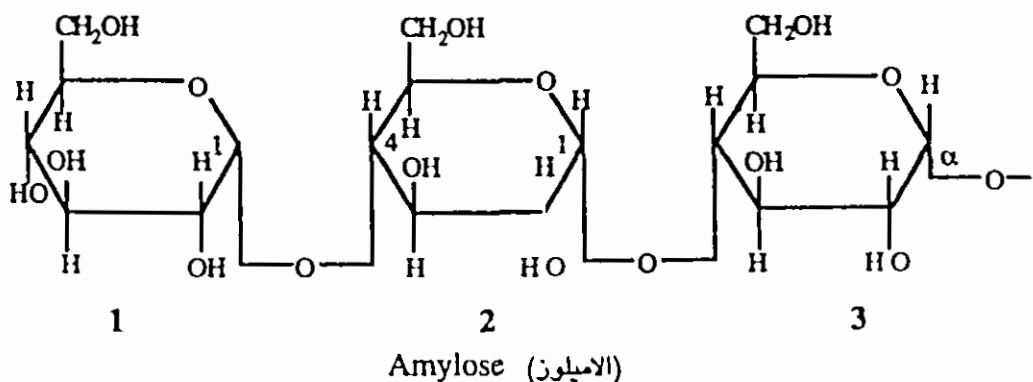
هناك طرق عديدة تستعمل لتجزئ النشا منها (استعمال الكحول البيوثيلي)، ويعتمد على أن جزيئة النشا تتركب من نوعين من متعددة الوحدات (بوليمر) :

(1) Amylose (الأميلوز) 10 - 20%.

(2) Amylopectin (الأميلوبكتن) 80 - 90%.

5 - 9 - 2 الأميلوز

وقد تم إثبات التركيب الكيميائي للأميلوز بتحليلها مائياً ومعرفة نوع السكر المنفرد عنها، أما نوع الحلقة ونوع الرابطة وموضعها فامكن إثباته بطرق كيميائية مختلفة، منها تحضير الأيثريلوز ودراسة تركيبه، أو استعمال المؤكسدات المتخصصة (حامض فوق الأيوديك). ودراسة نواتج الأكسدة يوضح أن التركيب البنائي للأميلوز عبارة عن تكرار التركيب الكيميائي للسكر الثنائي (أميلوز)، وموضع ارتباط الوحدة المكونة للطرف الألدهايدي يمكن معرفته من نوع حامض السكاريك الذي يتكون بمعاملة السكر العديد بالقلويات، ويعتقد بوجود 1000 - 4000 جزيئة كلوكوز، وأن طرق المثيلة والتحلل المائي قد أوضحت أن التركيب غير متشعب يتألف من وحدات كلوكوزية ترتبط بأواصر كلايكوسيدية $1 \leftarrow 4$ ، وتختلف الأوزان الجزيئية لهذه السلاسل من بضعة آلاف إلى 500 ألف .



5 - 9 - 3 الاميلوبكتن

ويوجد هذا النوع في النشا أيضاً ويتكون من الكلوكون (الفا) الذي يحتوي على نوعين من الاواصر الكلايكوسيدية الفا (1 ← 4) والتي تشبه الاواصر الموجودة في الاميلوز، اواصر الفا من النوع (1 ← 6) ويتصف الاميلوبكتن بتركيب متشعب "غير لولبي" تكون فيه مجموعة OH - مكشوفة أكثر وبالتالي يصبح أكثر ذوباناً في الماء .

يعتبر النشا من الكربوهيدرات غير المختزلة ويُظهر لوناً أزرق عند معالته باليود من خلال حبس اليود في شبكة واسعة لجزيئات النشا.

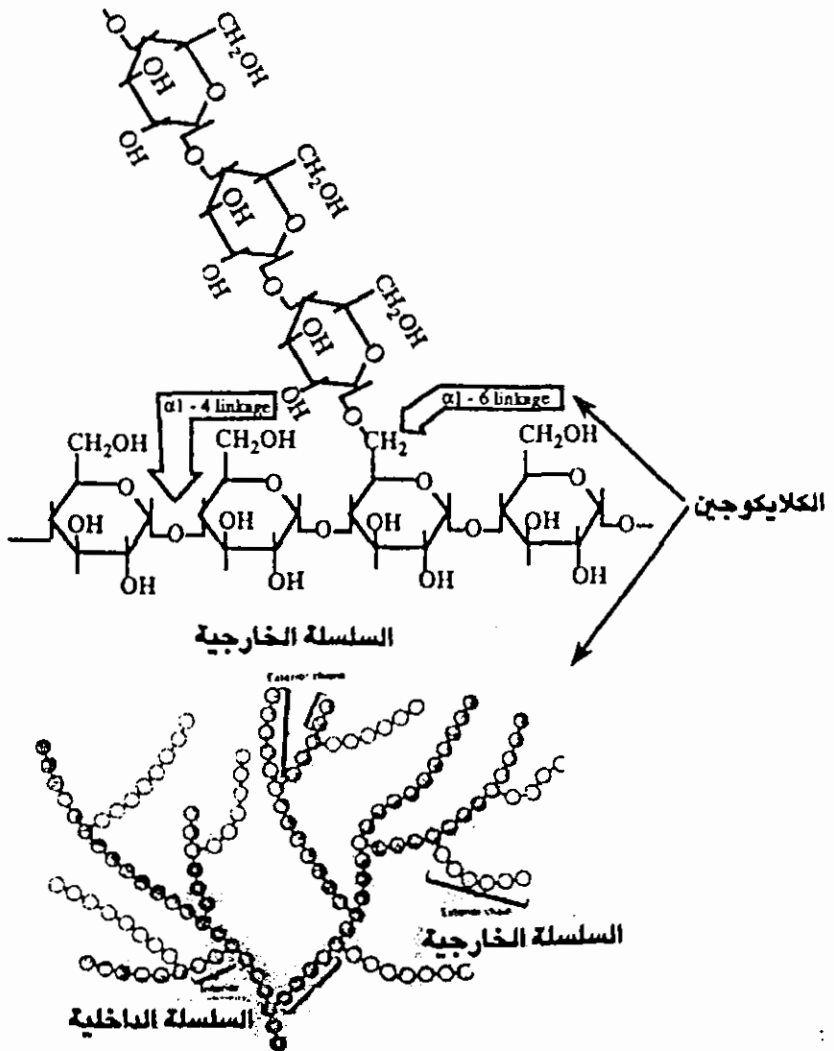
5 - 9 - 4 الكلايكوجين

يشكل هذا النوع من السكريات المتعددة المكون الرئيسي الذي تخزن فيه السكريات في الخلايا الحيوانية (الكبد والعضلات)، بينما بالمقابل يكون النشا النوع الرئيسي الذي يخزن في النباتات .

يشبه الكلايكوجين من الناحية التركيبية البنائية الاميلوبكتن حيث يكون متفرعاً يحتوي على نوعين من الاواصر الكلايكوسيدية التي تربط الوحدات الكلوكونية الاولى من النوع 1 ← 4 والثانية 1 ← 6 .

يتواجد الكلايكوجين بصورة كبيرة في الكبد حيث تصل نسبته إلى 7% من الوزن الطري، كما هو موجود في العضلة الهيكلية، فهو في الخلايا الكبدية يكون بشكل حبيبات كبيرة ناجمة عن تجمع حبيبات صغيرة من جزيئات الكلايكوجين المتفرعة والتي يبلغ وزنها الجزيئي عدة ملايين مرتبطة بتراص .

يتحلل الكلايكوجين بالمجرى الهضمي بواسطة إنزيمات الأميليزات (ألفا- α -mylases) المطروحة من قبل اللعاب والبنكرياس، حيث يهاجمان الأصرة 1 \leftarrow 6 للفروع الخارجية للكلايكوجين مكونة بذلك الكلوكون، وكمية صغيرة من المالتوز وجزء مقاوم للتحلل يسمى الدكسترين المحدد والذي يحتوي على الأصرة 1 \leftarrow 6 تقوم بتكسيرها إنزيمات أخرى تسمى بـ debranching المزالة للفرع أو يطلق عليها بـ α (1 \rightarrow 6) Glucosidase .



Structure, Biochemistry and Function, Second edition, Philip Sheeler, Donald E. Bianchr.

تقوم العديد من السكريات المتعددة كعناصر بنائية خارج خلوية في الجدران الخلوية للكائنات الحية وحيدة الخلية، والنباتات المتطورة، وكذلك في السطوح الخارجية للخلايا الحيوانية. أما السكريات المتعددة الأخرى فهي من مكونات الأنسجة الرابطة للفقريات، والهيكل الخارجي للمفصليات، وتوفر هذه السكريات الحماية والشكل وإسناد الخلايا والأنسجة والأعضاء .

هناك العديد من السكريات المتعددة البنائية المختلفة نذكر منها السللوز الذي يتلائم تركيبه البنائي مع وظيفته الحياتية، فالسللوز مادة ليفية، خشنة، غير ذائبة في الماء موجودة في الجدر الخلوية.

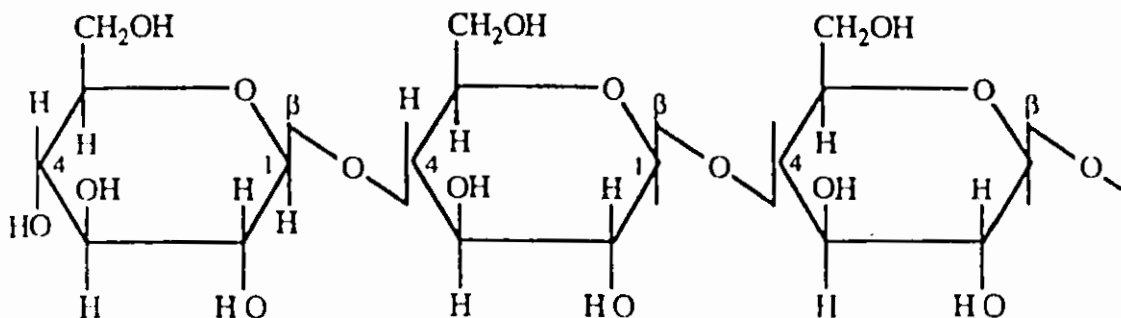
السللوز بوليمر من الكلوكوزات بشكل بيتا جزيئاته غير متفرعة، وهو بذلك يشبه الأمايلور، حيث كل ارتباطاته من النوع بيتا.

تتكون جدران الخلايا النباتية أساساً من مادة السللوز التي تكون منها حزمًا سللوزية دقيقة تلتصق ببعضها بمواد لاصقة حيث تكون منها الجدران الخشبية للخلايا، وتلتصق ببعضها فتكون الألياف الطويلة التي يمكن الحصول عليها من النباتات، ويكون القطن عبارة عن سللوز نقي .

تحتوي الألياف الخشبية على مكونات كثيرة مختلطة مع السللوز مثل اللكتين، كما تختلط بالسللوز مواد كربوهيدراتية مثل الهيمي سللوز والشموع والمواد الملونة، كما توجد مركبات نيتروجينية ومواد غير عضوية.

وحدات السللوز هي بيتا كلوكوبيرانوز β -D-Glucopyranose التي ترتبط ببعضها برابطة 1,4 β لتكون سلاسل طويلة غير متشعبة، وتتكون هذه الوحدات نتيجة التحلل المائي الكامل للسللوز، أما التحلل الجزئي فينتج خليطاً من dextroms (الدكستريينات)، ومختلف أنواع سكريات الأوليفو (المحدودة)، والكلوكوز.

أما التركيب البنائي للسللوز فتتم معرفته من التحلل المائي الذي يكون وحداته التركيبية وهي : سليبايوز Cellobiose، والمثيلة التي يتبعها التحلل المائي منتجاً 2, 3, 6 - trimethyl glucose، و 2, 3, 4, 6 - tramethyl glucose مؤكداً أن السللوز لا يملك أغصاناً في تركيبه .



4-D-glucopyranosyl-beta-D-glucopyranoside

نظرا لكون السللوز خطياً ومن السكريات المتجانسة غير المتفرعة ذات 10,000 أو أكثر وحدة كلوكوزية مرتبطة بالأواصر 1 ← 4 وهي تشابه الأميلوز والسلاسل الرئيسية للكلايكوجين، إلا أن هناك فرقاً رئيسياً، حيث أن الأواصر 1 ← 4 في السللوز من النوع بيتا، بينما في الأميلوز والأميلوبكتن والكلايكوجين فهي من النوع ألفا.

تولد الأواصر بيتا في السللوز شكلاً معتدلاً تتعرض إلى تجميعها جنباً إلى جنب مشكلاً لليافات غير ذائبة، ويقارن هذا الشكل مع الكلايكوجين والنشا اللذان يكونان وضعية حلزونية ملتفة مكونة حبيبات مكثفة تلاحظ في الخلايا النباتية والحيوانية.

وبسبب وجود الأواصر بيتا في السللوز فلا يتم تحلله وهضمه بواسطة الأميليزين ألفا (α -amylase) ولا بآي إنزيم آخر، لذا فلا يمكن أن يهضم عدا بعض الكائنات التي تستطيع أن تفرز الإنزيمات سليلوز Cellulose.

مسألة :

عند معاملة 200 ملغم من السللوز مع البيريودات "periodate" يتحرر 4.12 مايكرومولات من حامض الفورميك :

أ - ما هو معدل الوزن الجزيئي للسللوز؟

ب - ما هو طول السلسلة السلولوزية؟

5 - 10 السكريات المتعددة غير المتجانسة Heteropolysaccharides

يولد هذا النوع من السكريات المتعددة أثناء التحلل المائي خليطاً من سكريات أحادية ونواتج مشتقة .

5 - 10 - 1 الصموغ Gums

تنتج من قبل بعض الأشجار، وهي إفرازات نباتية تتكون من مخاليط مواد معظمها من نوع السكريات العديدة، وتحتوي على حامض كلوكيورنك D- Glucuron- ic ومعه وحدة سكر كالاكتوز D- Galactose، ومانوز D- Mannose، وارانوز D- Arabinose.

ومن أكثر الصموغ انتشاراً هي :

١ - الصمغ العربي Gum Arabic.

ب - الصمغ أفاقيا (الصمغ العربي) Gum Arabic.

وهي ملح البوليمر لحامض الأرابيك Arabic والذي عند تحلله مائياً بصورة كاملة يعطي كالاكتوز Galactose، والأرابينوز Arabinose الذي يستعمل كمادة لاصقة . أما عند تحلله مائياً وبصورة جزئية يتكون حامض الالدوبايونك Aldobionic الذي يتكون من كالاكتوز D- Galacose وكلوكيورنك D- Gkucuronic، وفي صناعة المربيات تستعمل هذه الصموغ وكذلك تستعمل بعد تعقيمها كحقن تعطى في حالات النزيف .

يطلق على السكريات المخاطية المتعددة تسميات مختلفة منها :

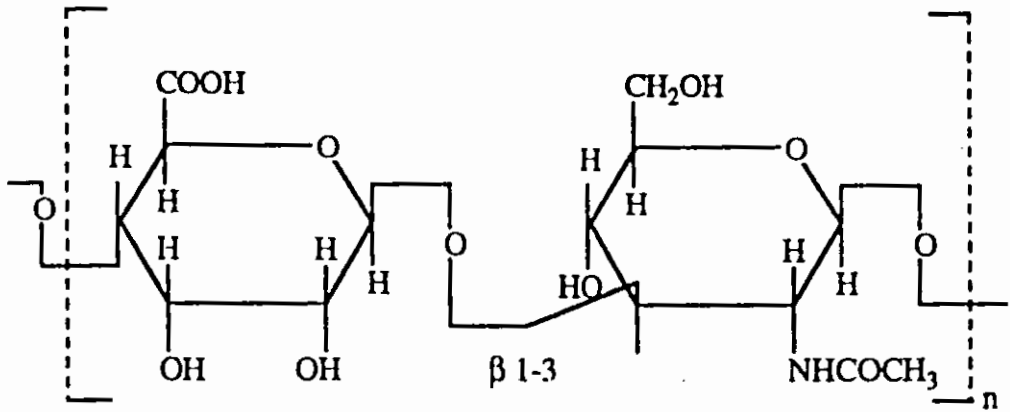
١ - الكلايكانات البروتينية Protes glycans.

ب - الكلايكوامينو كلايكانات glycosoaminoglycans.

١ - الكلايكانات البروتينية

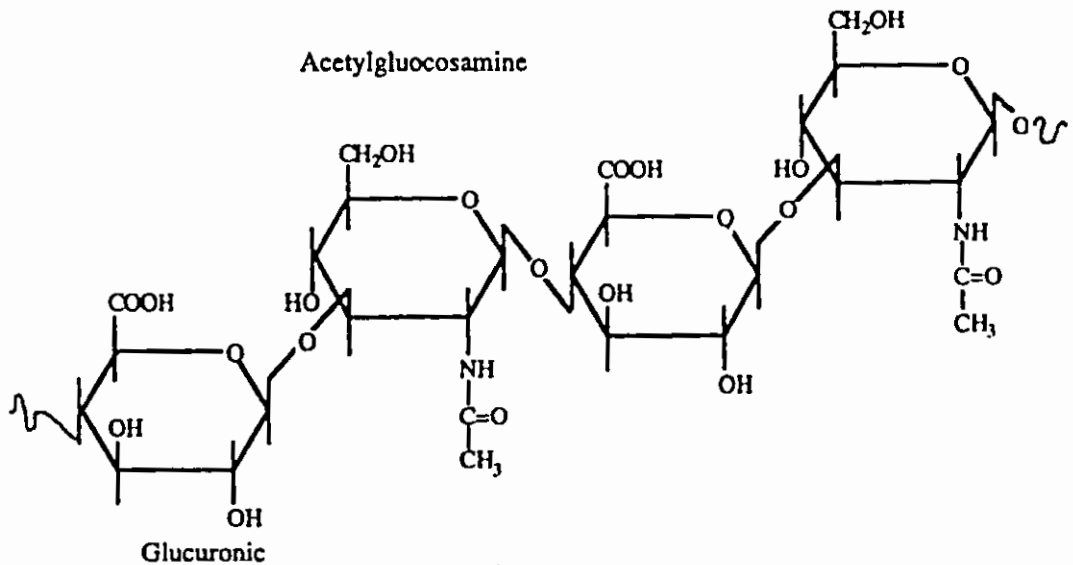
وهي السكريات المتعددة التي تتحد مع كميات صغيرة من البروتين (95% كاربوهيدرات، و5% بروتين)، ويسمى الجزء الكاربوهيدراتي بـ glycosaminoglycans التي تملك وحدة سكرية ثنائية مكررة مضافاً إليها مجموعة الاستيل أو الكبريتات Glycosaminoglycans .

5 - 10 - 2 حامض الهيايورك Hyaluronic acid



الوحدة البنائية لحامض الهيايورك

تتكون الوحدة البنائية لهذا النوع من السكريات المتعددة من حامض الكلوكيوريك و N - أستيل - كلوكوز أمين، وتوجد في الانسجة الرابطة والمفاصل وتعمل كمادة جيلاتينية لربط الانسجة ومنع الاهتزاز بين المفاصل .



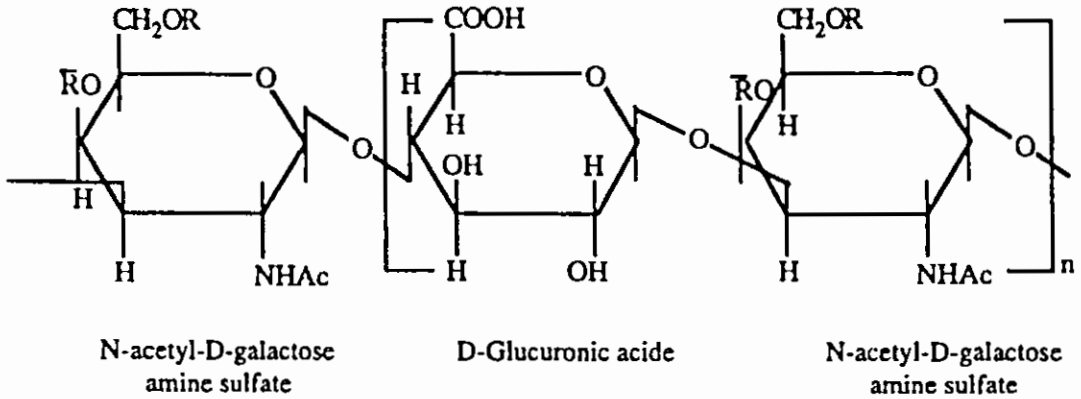
5 - 10 - 3 الكونديروتون Chondroitin

وهو متعدد الوحدات للوحدة

β -D- glucuronide, 1, 3- N- acetyl - D- galactosamine

ترتبط مع بعضها بواسطة الأصرة (1,4- β). وتختلف الوحدة لهذا النوع من السكر المتعدد عن تلك الموجودة في حامض الهياليورنك، حيث يوجد فيها المركب كالاكتورز أمين وليس كلوكوز أمين .

للكونديروتين سلفات Chondroitin sulfate سكر ثنائي يتكون من حامض اليونك، ومشتق الكالاكتورز أمين كوحدة مكررة .

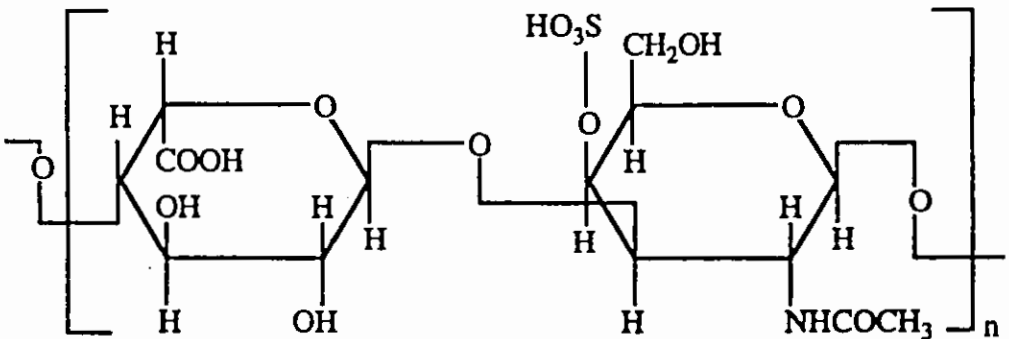


Chondrosin

Chondroitin sulfate A : $R=H$, $\bar{R} = SO_3H$

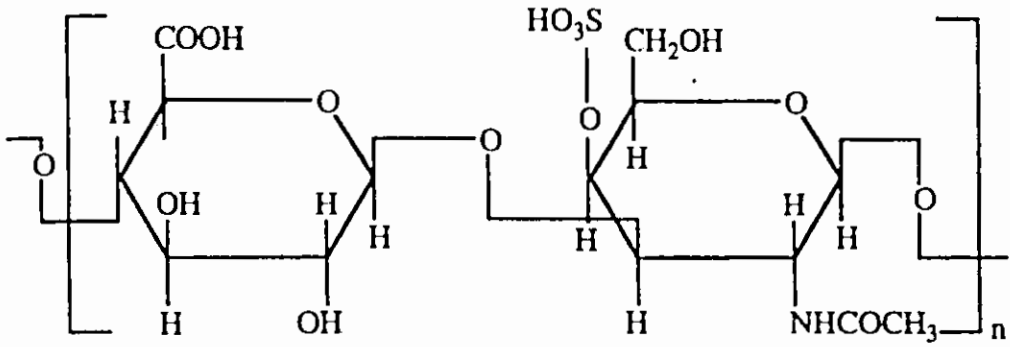
Chondroitin sulfate C: $R=SO_3H$, $\bar{R} = H$

Dermatan Sugfate _ 1



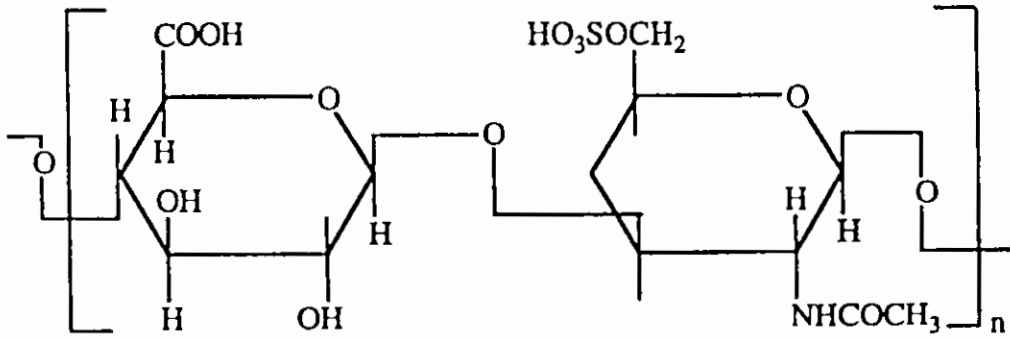
انواع الكونديروتون :

Chondroitin sulfate A - 1



الوحدة البنائية للـ Chondroitin sulfate

Chondroitin sulfate C - ب



الوحدة البنائية للـ Chondroitin sulfate

المصادر

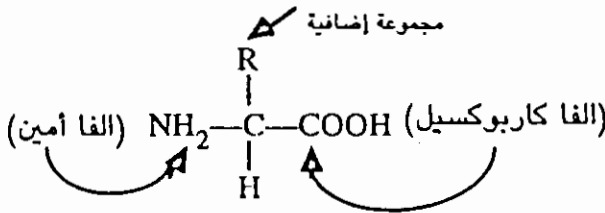
- 1 - تركيب ووظائف الخلايا/ترجمة الدكتور أحمد سعيد المرسي هولت سويدرز/
الطبعة العربية/1981.
- 2 - الكيمياء الحياتية/تأليف الدكتور رياض رشيد سليمان
الدكتور سامي عبد المهدي المظفر/مطبعة إشبيلية
- 3 - Cell Biology structure, Biochemistry, and Function, second edition philip
seeler, Donald E. Bianchi, John Wiley & Sons- Inc.
Principles of Biochemistry
- 4 - General Aspects, White & Smith & Hill, Lehman...1981, McGRa- Hill
Book Co.
- 5 - Biochemical calculations 2nd edition Irwin H.Segal 1976.
- 6 - الكيمياء الحيوية/الدكتور عبد الرحمن أحمد الحملاوي، الطبعة الثالثة / 1404هـ -
1984م، دار القلم/الكويت.
- 7 - Biochemistry, Geoffrey Zubay, Macmillian Publishing company, Second
edition, 1988.

الفصل السادس
الأحماض الأمينية

6-1 الأحماض الأمينية Amino acids

تتطلب دراسة البروتينات معرفة شاملة عن مكوناتها والتي تتمثل بالأحماض الأمينية، وعليه سنحاول في هذا الفصل دراسة العديد من هذه الأحماض تفصيلاً من أجل إعطاء صورة ناضجة وواضحة عنها، وبالتالي الاستفادة منها بدراسة العديد من المركبات التي تعتبر الأحماض الأمينية من مكوناتها.

تحتوي الأحماض الأمينية عموماً على مجموعة الكربوكسيل (COOH) ومجموعة الأمين (NH₂)، وسلسلة جانبية (R) ترتبط جميعها بذرة ألفا كربونية وكما موضح في الشكل التالي :



R : قد تكون سلسلة جانبية مستقيمة ومشعبة، أو حلقة بنزين، أو أنواع أخرى من التركيب الحلقي، وكما موضح بعض منها في الجدول (6-1) القادم :

6-1-1 الصفات التركيبية البنائية للأحماض الأمينية :

ملاحظات عامة :

- أ - هناك عشرون حامضاً أمينياً موجود في البروتينات الطبيعية، تسعة عشر منها تسمى بالأحماض الأمينية ألفا (α-amino acids) وتعني ألفا α . إن المجموعة الأمينية مرتبطة بذرة الكربون الأولى بعد المجموعة الكربوكسيلية، أما الحامض الأميني العشرون فهو البرولين ويسمى بالحامض الأمينو ألفا (α-amino acids)
- ب - تقسم الأحماض الأمينية وفق السلسلة الجانبية وطبيعتها والتي يعبر عنها بـ R
- ج - لغرض الاختصار تستعمل ثلاثة حروف لكل حامض أميني، فالأحماض الأمينية ذات السلسلة الجانبية غير القطبية الكارهة للماء (Hydrophobic) تتمثل بـ :

1 - الفينيل الانين (Phenylalanine - Phe).

2 - الميثيونين (Mithionine - Met) .

3 - الفالين (Valine- val) .

4 - ليوسين (Leucine- Leu) .

5 - ايسوليوسين (Isoleucine- Ileu) .

أما الأحماض الأمينية المتبقية، فهي قطبية السلسلة الجانبية ومُحبة للماء، عدا الكلايسين والالانين، فهي ذات صفات وسطية بين المجموعتين المذكورتين.

6 - 2 تقسيم الأحماض الأمينية Crassification of Amino Acids

تستعمل طرق متعددة لتقسيم الأحماض الأمينية تعتمد على :

أ - ما تحتويه من مجموعات أمينية، كربوكسيلية :

1 - أحماض أمينية متعادلة Neutral Amino Acids .

2 - أحماض أمينية حامضية Acidic Amino Acids .

3 - أحماض أمينية قاعدية Basic Amino Acids .

ب - طبيعتها الكيميائية :

1 - أحماض أمينية اليقاتية Aliphatic amino acids .

2 - أحماض أمينية اروماتيكية Aromatic amino acids .

ج - وجود أو غياب الكبريت

1 - أحماض أمينية تحتوي على الكبريت sulfur containing amino acids

2 - أحماض أمينية لا تحتوي على الكبريت sulfur not containing amino acids

د - وجود مجموعة الامنو (NH) والمجموعة الأمينية (NH₂)

1 - أحماض أمينية تحتوي على المجموعة الأمينية : وهي جميع الأحماض الأمينية

باستثناء البرولين Proline والهيدروكسي برولين OH puoline .

ويمكن تقسيم الأحماض الأمينية إلى المجاميع التالية بالاعتماد على المجاميع R وصفاتها القطبية :

- 1 - مجاميع R غير القطبية (Hydrophobic Non polar) .
- 2 - مجاميع R المتعادلة (غير المشحونة) (Uncharged) .
- 3 - مجاميع R ذات الشحنة الموجبة (Positive Charged) .
- 4 - مجاميع R ذات الشحنة السالبة (Negative charged) .

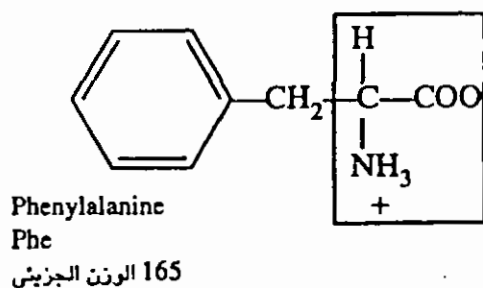
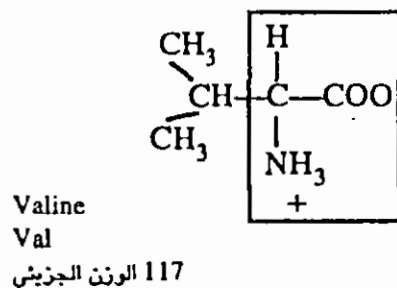
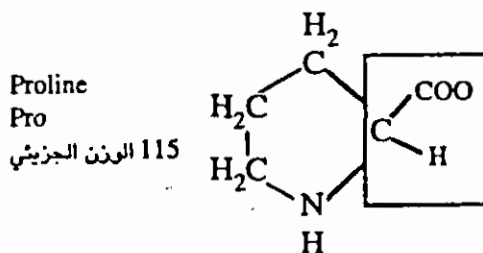
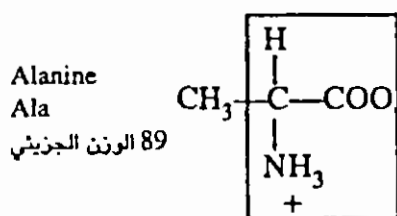
الأحماض الأمينية ذات مجاميع R غير القطبية تشمل :

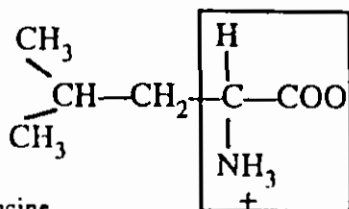
أ - الأحماض ذات المجاميع الأليفاتية ومنها : الفالين، والإيسوليوسين، الليوسين، الألانين، والبرولين .

ب - الأحماض الأمينية ذات المجاميع الأروماتيكية : ومنها الفينيل الانين والتربتوفان.

الجدول (1.6)

المجاميع R غير القطبية

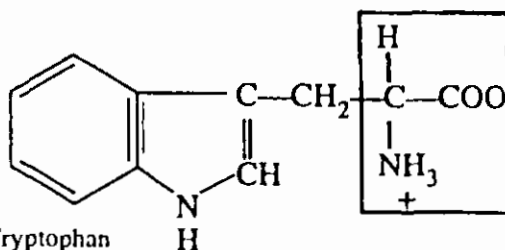




Leucine

Lcu

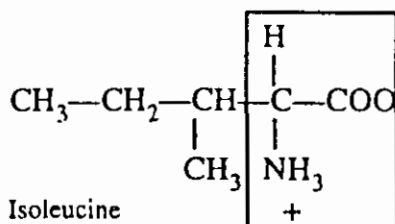
الوزن الجزيئي 131



Tryptophan

Try

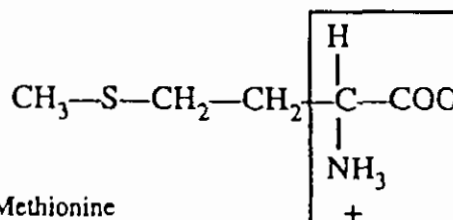
الوزن الجزيئي 204



Isoleucine

Ile

الوزن الجزيئي 131



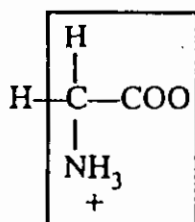
Methionine

Met

الوزن الجزيئي 149

الجدول (2.6)

مجاميع R القطبية

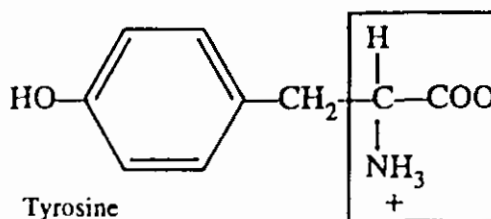


Glycine

Gly

G

الوزن الجزيئي 75

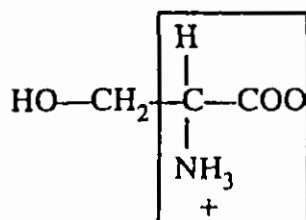


Tyrosine

Tyr

Y

الوزن الجزيئي 181

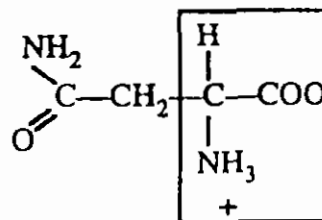


Serine

Ser

S

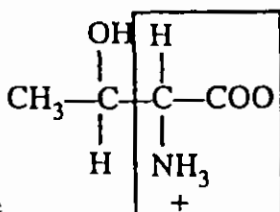
الوزن الجزيئي 105



Asparagine

Asn

الوزن الجزيئي 132

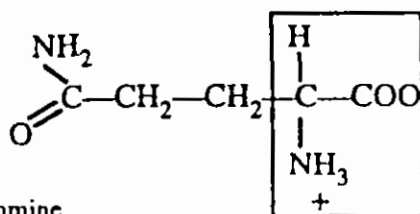


Threonine

Thr

T

الوزن الجزيئي 119

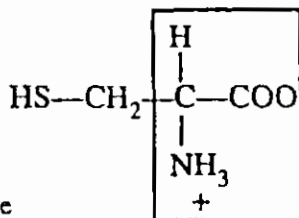


Glutamine

Gln

Q

الوزن الجزيئي 146



Cysteine

Cys

C

الوزن الجزيئي 121

الجدول (3.6)

الاحماض الامينية القاعدية (ذات الشحنة الموجبة بدرجة أس هيدروجيني 7,-)

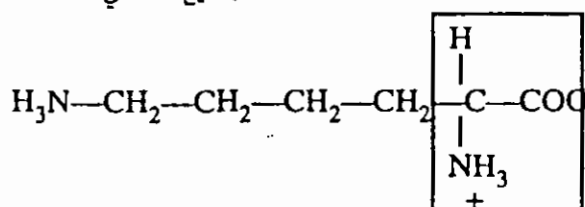
المجاميع R التي تملك شحنة موجبة

Lysine

Lys

K

الوزن الجزيئي 146

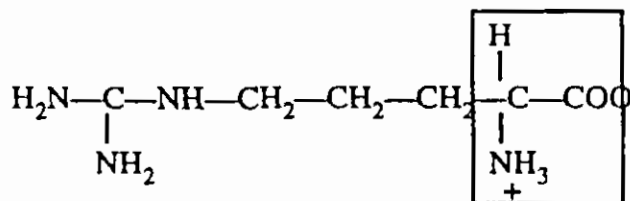


Arginine

Arg

R

الوزن الجزيئي 174

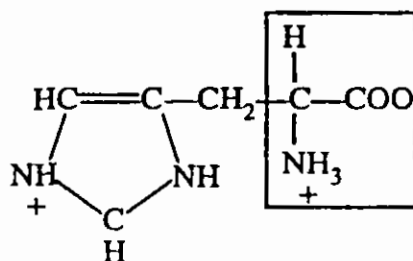


Histidine (at pH 6.0)

His

H

الوزن الجزيئي 155



الجدول (4.6)

الاحماض الامينية ذات الشحنة السالبة بدرجة أس هيدروجيني 7،-

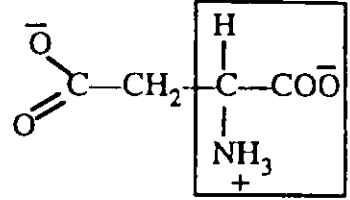
المجاميع R ذات الشحنة السالبة

Aspartic acid

Asp

D

133 الوزن الجزيئي

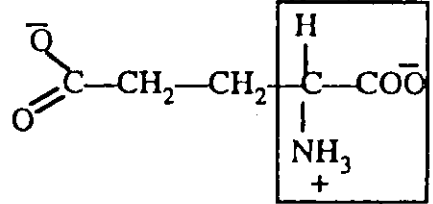


Glutamic acid

Glu

E

147 الوزن الجزيئي



كما يمكن تقسيم الاحماض الامينية حسب ضرورتها للانسان والحيوان إلى :

- 1 - الاحماض الامينية الاساسية Essential amino acids .
- ب - الاحماض الامينية غير الاساسية Non Essential amino acids .

3 - 6 الصفات الفيزيائية للاحماض الامينية

1 - قابلية الذوبان :

يمكن تقسيم الاحماض الامينية حسب قابلية ذوبانها في الماء إلى :

- 1 - سريعة الذوبان في الماء.
- 2 - الاحماض التي لا تذوب او قليلة الذوبان في الكحول .
- 3 - غير ذائبة في الايثر.

1 - الاحماض سريعة الذوبان في الماء : مثل الكلايسين، والالانين، وغالبية الاحماض الامينية عدا، الثايروسين الذي يذوب قليلاً في الماء البارد ويذوب أكثر في الماء الساخن.

2 - الأحماض الأمينية التي تذوب في الكحول : مثل البرولين، والهيدروكسي برولين، ولا تذوب بقية الأحماض الأمينية في الكحولات وتختلف درجة ذوبان هذه الأحماض الأمينية وأملاحها، فلا يذوب في الكحول المطلق إلا البرولين، أما الكحول البيوتيلي فتذوب فيه الأحماض الأمينية المتعادلة .

3 - تذوب الأحماض الأمينية بصورة عامة في الأحماض المخففة والقواعد المخففة والتي فيها تتكون أملاح هذه الأحماض، فالتايروسين قليل الذوبان في الأحماض المخففة، أما السستائين (Cystine)، فيذوب في المحاليل المركزة للأحماض المعدنية مثل الهيدروكلوريك HCl .

2 - درجة الانصهار "Melting point" :

تتصف الأحماض الأمينية بدرجات انصهار عالية، أعلى من 200 م وفي بعض الحالات أعلى من 300م.

3 - المذاق :

تقسم الأحماض الأمينية حسب مذاقها إلى :

(1) الأحماض الأمينية عديمة الطعم.

(2) الأحماض الأمينية الحلوة.

(3) الأحماض الأمينية المرة.

فالأحماض الحلوة هي الكلايسين، والالانين، والفالين، والهستيدين، والبرولين، والهيدروكسي برولين، والسيرين، والتربتوفان، أما عديمة الطعم فمثالها، الليوسين، بينما الايسوليوسين "Isoleucine" والارجنين فهي مرة المذاق.

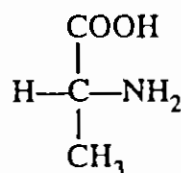
4 - اللسون : تكون الأحماض الأمينية عادة عديمة اللون عندما تكون نقية.

5 - الشكل : توجد هذه الأحماض بشكل بلورات مميزة .

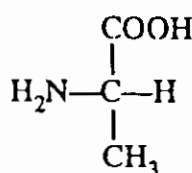
6 - النشاط الضوئي للأحماض الأمينية :

لجميع الأحماض الأمينية نشاط ضوئي عدا الكلايسين، ويعود هذا النشاط إلى

وجود ذرة الكربون غير المتماثلة في تركيبها، بينما لا يملك الكلايسين ذرة كربون غير متماثلة. وتوجد هذه الأحماض بشكلين L وD، والطبيعية منها توجد بشكل L، أما التي تحضر كيميائيا فهي خليط من النوعين L وD :

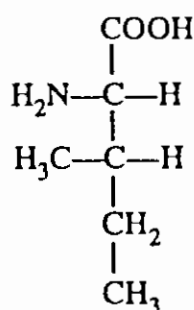


L-alanine

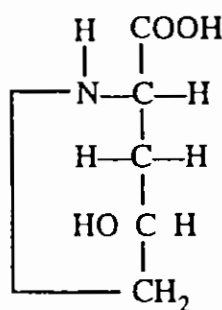


D-alanine

ذرة كربون متماثلة واحدة



L-Isoleucine

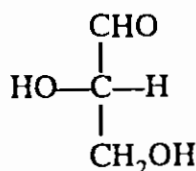


L-OH proline

2 من ذرات الكربون غير المتماثلة

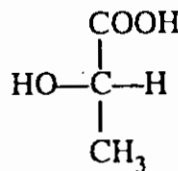
تملك بعض الأحماض الأمينية ذرتي كربون غير متماثلتين، مثل الزيسوليوسين، والهيدروكسي برولين، والهيدروكسي لايسين، والثريونين.

تملك جميع الأحماض الأمينية البروتينية نفس الوضعية المطلقة التي يملكها الحمض الالانين L-alanine المشابهة مع الكليسر الدهايد L-glyceraldehyde :



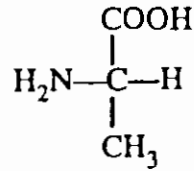
L-Glyceraldehyde

كليسر الدهايد - L



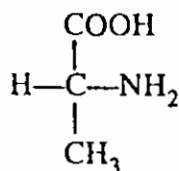
L-Lactic

حامض اللاكتك

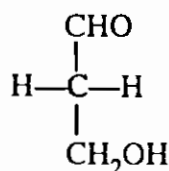


L-Alanine

الانين

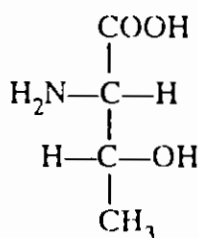


D-Alanine
(D) الأينين

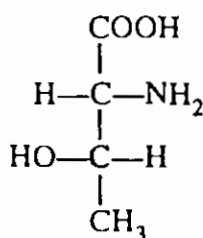


D-Gluceraldehyde
(D) كليمر الدهايد

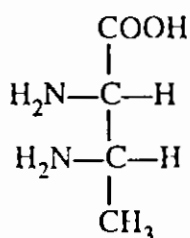
ونظراً لاحتواء الثريونين، والسيستين، وهيدروكسي لايسين، وإيسوليوسين على مركزين نشطين ضوئياً، لذا فإن المركبات التي تتركب كيميائياً عبارة عن خليط من أربعة من المتشابهات الثنائية، اثنان منها تسمى بـ L و D والآخران بـ D-allo و L-allo.



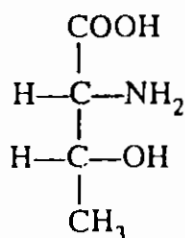
L-Threonine
L - الثريونين



D-Threonine
D - الثريونين

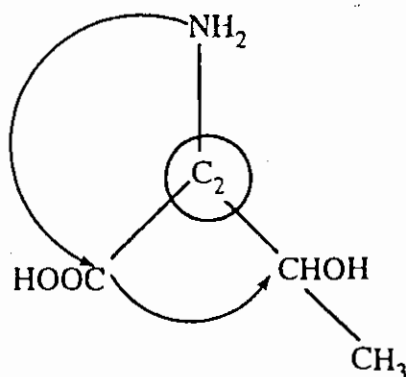


L-Allothreonine
L - ألوثريونين



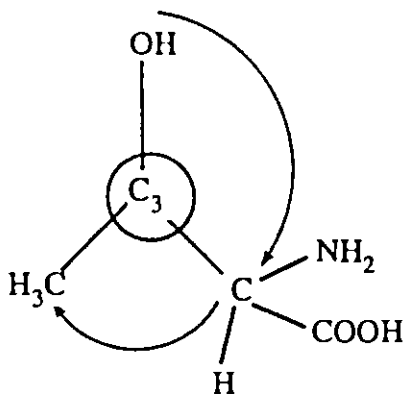
D-Allothreonine
D - ألوثريونين

تسمية الحامض الأميني النشط ضوئياً وفق نظام RS :

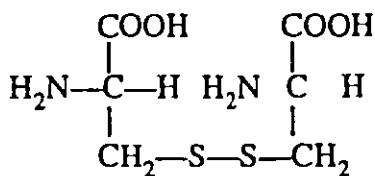


الثريونين (L)
L-Threonine

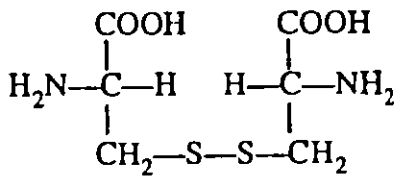
نبدأ بذرة الكربون رقم (2)، التي تتصل بها أربع مجاميع تتسلسل وفق التناقص بتكافئها (العدد الذري) وهي : $H, CHOCH_3, COOH, NH_2$ ، وتتجه بعكس عقارب الساعة، لذا يطلق على الترتيب الفراغي بـ S حول ذرة الكربون (2) :



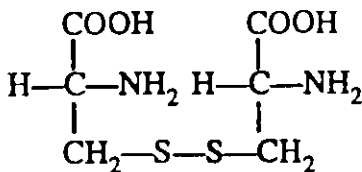
أما بالنسبة لذرة الكربون (3) فيكون التسلسل للمجاميع باتجاه عقرب الساعة، ويعتبر الترتيب الفراغي من النوع R :



سبستائين
L-Cystine



ميسوسبستائين
meso-cystine



ديسبستائين
D-Cystine

7 - الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الأمينية

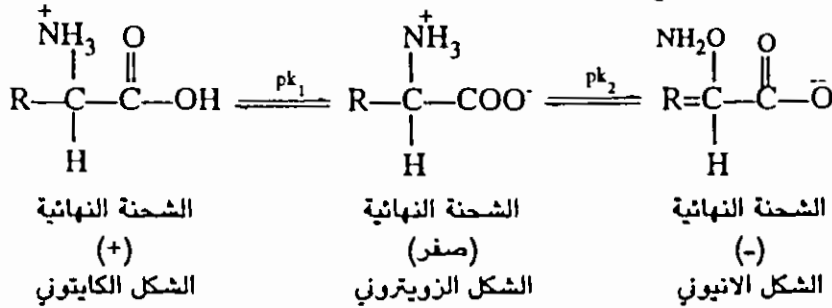
تملك الأحماض الأمينية الأمفوتيرية لاحتوائها على مجاميع حامضية ومجاميع

قاعدية، أي إنها تتصرف كحامض أو كقاعدة، إضافة إلى ذلك فكل حامض أميني يمكن أن يظهر بأشكال متعددة معتمدة على درجة الأس الهيدروجيني (pH)، وبصورة عامة فهناك 3 أشكال :

1 - الشكل الانبوني Anionic form.

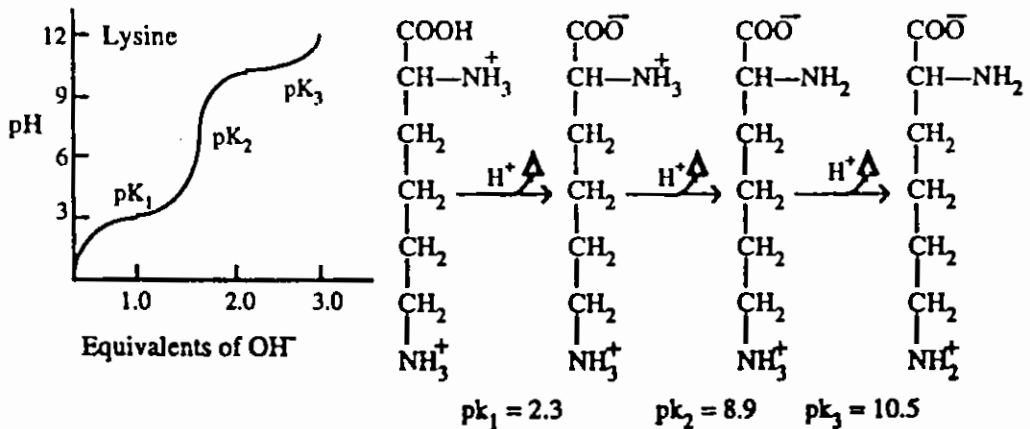
ب - الشكل الكاتيوني Cationic form.

ج - الشكل الزويتروني (ثنائي القطبية) Zwitterionic form.

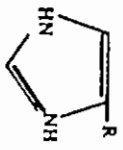
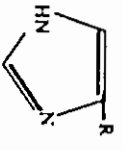
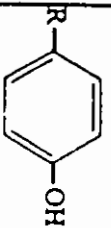
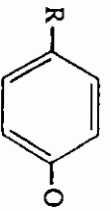


اللايسين :

يمكن حساب نقطة تعادل الشحنة pI لهذا الحامض كوسط حسابي لـ pKs المجموعتين الامينيتين (الالفا والابسيلون).

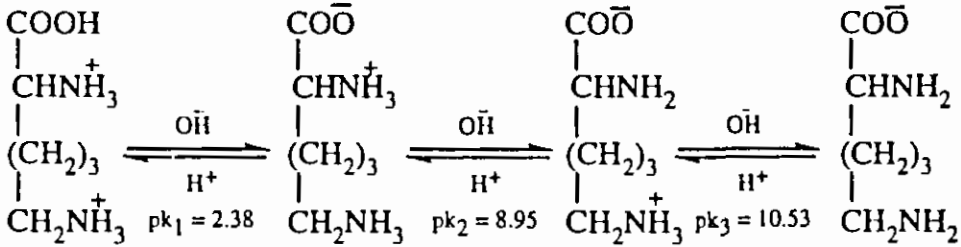
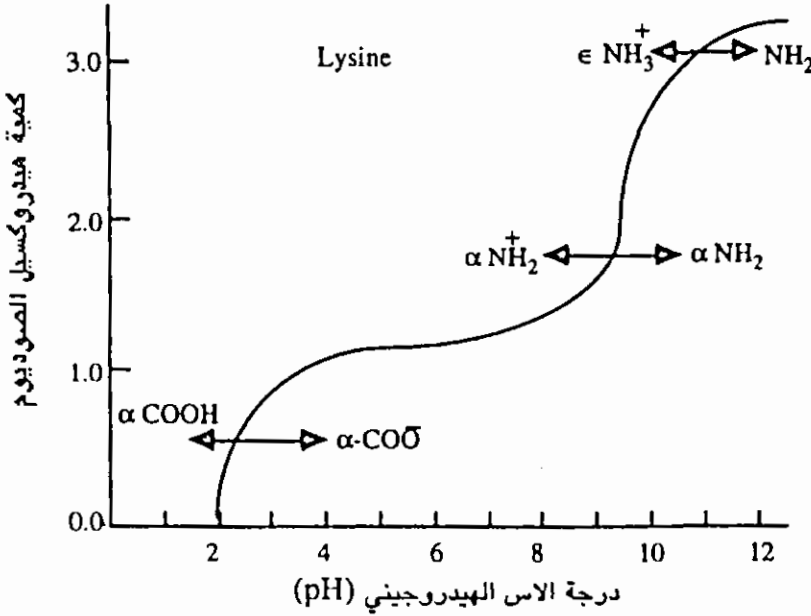


قيم الـ pK التقريبية لزوج الحمض والقاعدة المرافقة الموجود في الأحماض الأمينية :

الحمض المرافق Conjugate Acid	القاعدة Conjugate Base	pK	الجموعة	Group
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2^+ \\ \text{R}-\text{COOH} \end{array}$ 	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ \text{R}-\text{COO}^- \end{array}$ 	<p>2.1 = 0.5</p> <p>4.0 ± 0.3</p> <p>6.0</p>	<p>الكاربوكسيل (الفا)</p> <p>الكاربوكسيل غير (الالفا)</p> <p>الامادوزوليوم</p>	<p>α-Carboxyl</p> <p>Non-α-carboxyl</p> <p>Imidazolium (His)</p>
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \\ \text{R}-\text{NH}_3^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_2 \\ \text{R}-\text{NH}_2 \end{array}$	<p>9.8 + 1.0</p> <p>10.5</p>	<p>الامينو (الفا)</p> <p>الامينو (ايسيلون)</p>	<p>α-Amino</p> <p>Amino</p>
		<p>10.1</p>	<p>الهيدروكسيل الفينولي</p>	<p>Phenolic OH (Tyr)</p>
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{NH}-\text{O}-\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{NH}_2^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<p>12.5</p>	<p>الكوايندينيوم</p>	<p>Guanidinium (Arg)</p>
$\text{R}-\text{SH}$	$\text{R}-\text{S}^-$	<p>8.3</p>	<p>الثايفايثيل</p>	<p>Sulphydryl (Cys)</p>

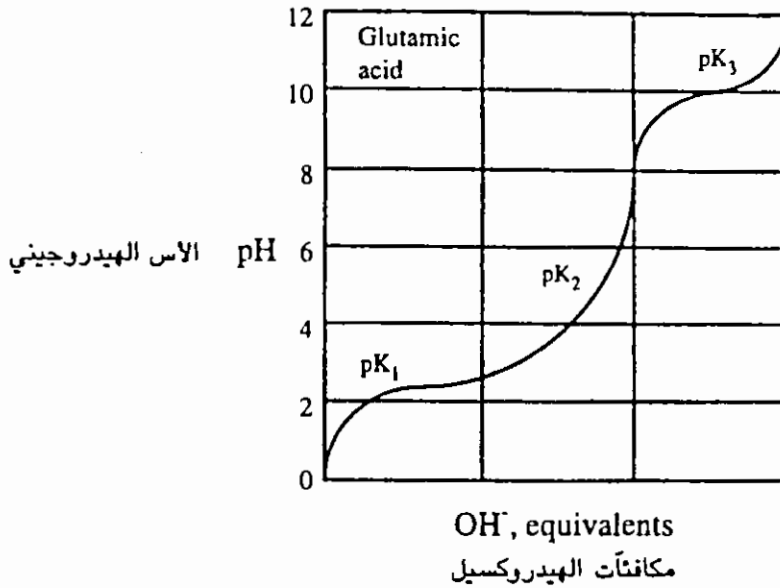
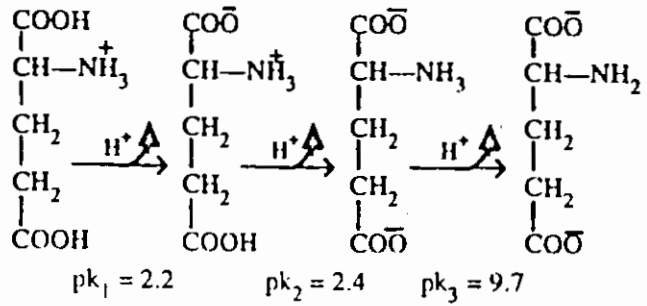
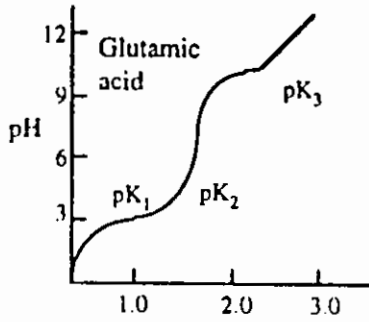
الشكل (1.6)

منحنى التسعيع للحمض الاميني القاعدي



حامض الكلوتاميك :

حامض أحادي مجموعة الأمين ثنائي الكربوكسيل، أما نقطة تعادل شحنته (pI) فتحسب رياضياً كوسط حسابي لـ pK كل من مجموعتي الكربوكسيل. وفي هذه النقطة تتفكك المجموعتان نصفياً حاملتان شحنة نهائية تقدر بـ 1- ولها القدرة على تعادل شحنة موجبة منفردة لمجموعة الأمين :



الشكل (2.6)

تبلغ نقطة تعادل الشحنة 3,22 وهي أقل من الحامض الأميني الالانين.

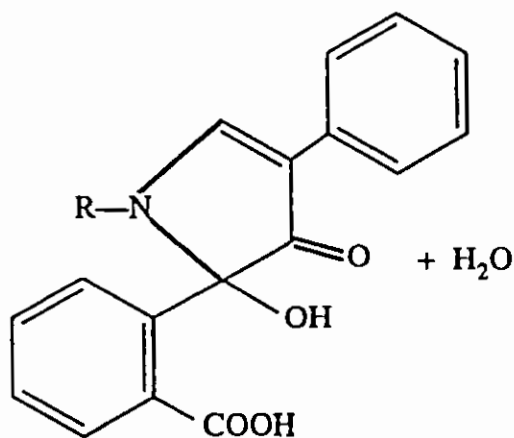
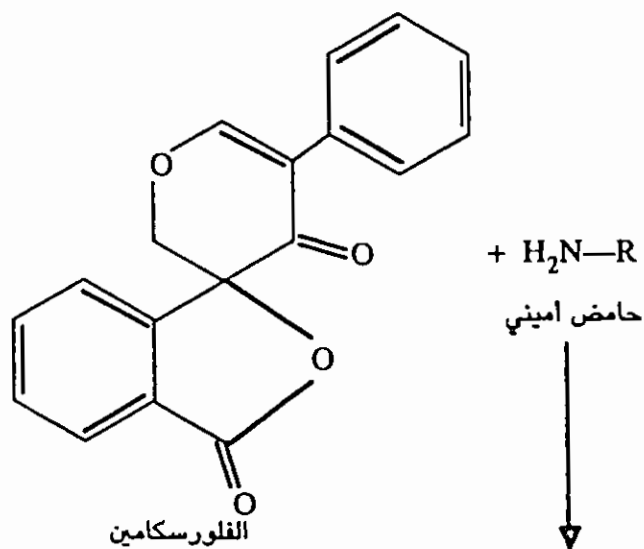
4 - 6 الحساب الكمي وتشخيص الأحماض الأمينية

يعتبر الحساب الكمي للأحماض الأمينية في السوائل الحياتية مهم من الناحيتين الكيميائية الحياتية، وتشخيص الأمراض.

إن الطريقة المألوفة للحساب الكمي للأحماض الأمينية تعتمد على استعمال التبادل الأيوني الموجب لفصل الأحماض الأمينية يتبعها التفاعل مع الننهايدرن والفلورسكامين (Fluorescamine)، والدانسيل كلورايد.

تبلغ حساسية الفلورسكامين 10 - 100 مرة بقدر طريقة الننهايدرن حيث
تستطيع الأخيرة قياس 3×10^{-9} مول، بينما الثانية تقيس 10^{-10} - 10^{-10} مول من
الحامض الاميني.

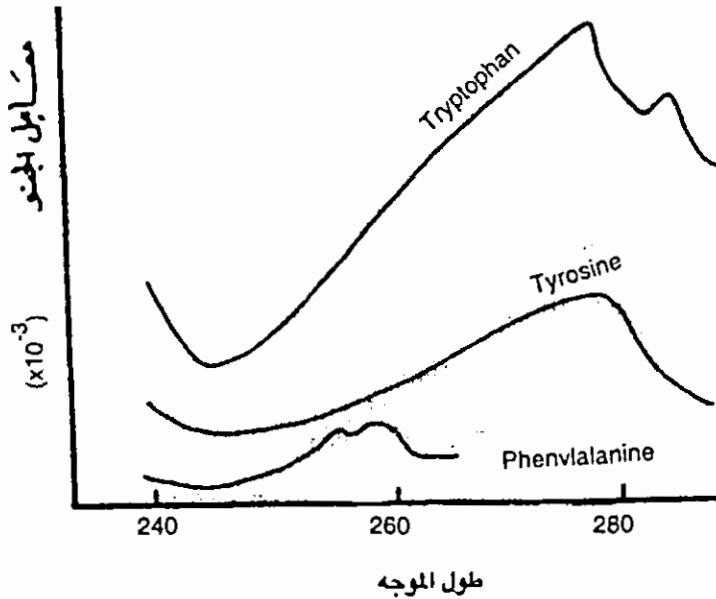
يتفاعل الفلورسكامين مع الاحماض الامينية بدرجة حرارة الغرفة لتعطي ناتجاً
متألفاً .



5 - 6 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للأحماض الأمينية الأروماتية

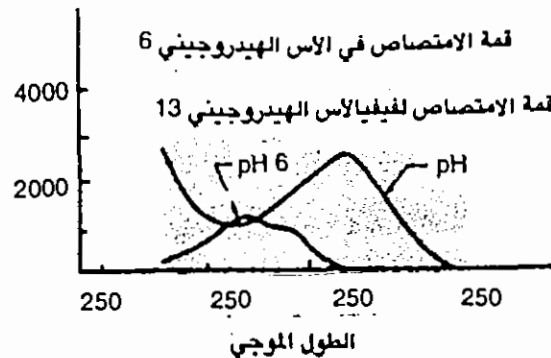
تمتص الأحماض الأروماتية (الترتوفان، الثايروسين، الهستيدين، والفنيل الانين) الأشعة فوق البنفسجية (انظر الشكل 6 - 3)، ويعود معظم امتصاص البروتينات في الأشعة فوق بنفسجية إلى وجود : (الترتوفان والثايروسين والفنيل الانين).

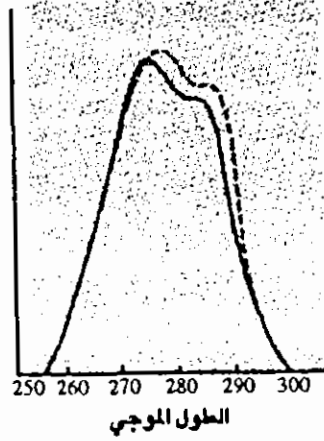
الشكل (3.6) العلاقة بين طول الموجة ومعامل الخبز (الامتصاص)



الشكل (4.6)

طيف الامتصاص للثايروسين عندما يتم ذلك في أس هيدروجيني 13,6 ويلاحظ ان كل من ϵ , λ_{max} يزداد عندما يتفكك الهيدروكسيل الفينولي





الشكل (5.6)

تأثير قطبية المذيب على طيف التايروسين

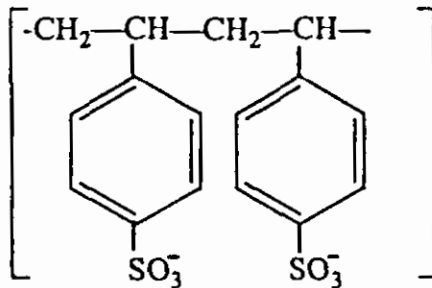
المذيبات : الماء (الخط الصلب) و 20% من الايثان كليكول (الخط الأفقي الصغير). يلاحظ ان هناك زيادة في المذيب الأقل قطبية . عن :

Physical Biochemistry, Applications to Biochemistry and Molecular Biology.

6 - 6 فصل الأحماض الأمينية

6 - 6 - 1 كروماتوغرافيا التبادل الأيوني Ion - exchange chromatography

تستعمل كروماتوغرافيا التبادل الأيوني بصورة واسعة لفصل وتحليل خليط من الأحماض الأمينية، وإن الراتنج ذو التبادل الأيوني هو الأكثر استعمالاً لهذا الغرض هو الراتنج التبادل الأيوني الموجب (Dowex- 50) (الستايرين المتعدد) وأن التركيب البنائي للراتنج :



ويوضح خليطاً من الأحماض الأمينية إلى العمود (Dowex- 50)، وبعدها تشطف بواسطة الدارء في أس هيدروجيني معين وقوة أيونية محددة تجذب الشحنات الموجبة للأحماض الأمينية إلى الراتنج بواسطة قوى كهروستاتيكية إضافة إلى ذلك فالقوى الهيدروفوبية للأحماض الأمينية في مناطق محددة تلتحم مع الحلقة البنزينية غير القطبية. ففي أي أس هيدروجيني، هناك جزء من الحامض الأميني يوجد بأشكال ذات شحنة موجبة، فالحامض الأميني ذو نسبة عالية من الـ $\frac{(AA^+)}{(AA^0)}$ تتحرك خلال العمود ببطء من الحامض الأميني ذو صفات لا قطبية متساوية لكنها تملك نسبة واطئة من الـ $\frac{(AA^+)}{(AA^0)}$ وبصورة أخرى، فالحامض الأميني ذو النسبة الأوطأ من الـ $\frac{(AA^+)}{(AA^0)}$ يشطف قبل ذلك الذي يملك نسبة عالية (على فرض أنهما يمتلكان انجذابات متساوية لا قطبية نحو الراتنج).

ويعتمد في التقدير السريع للشحنة المؤثرة على الحامض الأميني بمقارنة pI مع الاس الهيدروجيني للدارئ وفق ما يلي :

$$\Delta p = pI \longrightarrow pH$$

وعندما تكون قيمة الـ Δp موجبة، فالحامض الأميني يحمل عندئذ شحنة موجبة نهائية ووفق صفات الراتنج، فالحامض الذي يتصف بـ Δp أكبر يرتبط بقوة أشد إلى هذا الراتنج من الحامض الأميني ذي Δp الأقل وعلى فرض أنهما يحملان صفات هيدروفوبية متساوية.

وعندما تكون Δp سالبة، يحمل الحامض الأميني عندئذ شحنة سالبة، وبالتالي يتصف بانجذاب قليل نحو الراتنج.

مثال :

محلول يحتوي على الأحماض الأمينية التالية :

أ - حامض الاسبارتك $pI = 2.98$

ب - الكلايسين $pI = 5.97$

جـ - الثريونين $pI = 6.53$

د - الليوسين $pI = 5.98$

هـ - اللايسين $pI = 9.74$

أذبيت هذه الأحماض في محلول أسه الهيدروجيني 3.0 (الداريء المستعمل هو الستريت)، ووضعت على عمود فيه راتنج من نوع التبادل الأيوني الموجب (Dowex 50) تم توازنه مع نفس الداريء وشطف من العمود. ووفق صفات الأحماض الأمينية تنزل هذه الأحماض بترتيب خاص نشير إليها في أدناه:

1 - حامض الاسبارتك يحمل شحنتين سالبتين ناتجتين من مجموعة الكاربوكسيل وبالتالي، فله قيمة Δp واطنة أو طاً من بقية الأحماض الأمينية فعندئذ، ينزل هذا الحامض الأول ضمن هذه المجموعة.

ب - ونظراً لاحتواء الثريونين على قيمة أكبر من $\frac{(AA^+)}{(AA^0)}$ بالنسبة إلى بقية الأحماض الأمينية المتعادلة وأعلى قيمة من الـ Δp ونظراً لكونه ذا درجة قطبية عالية (OH) فهو ينزل بعد الاسبارتك وقبل كل من الكلايسين والالانين.

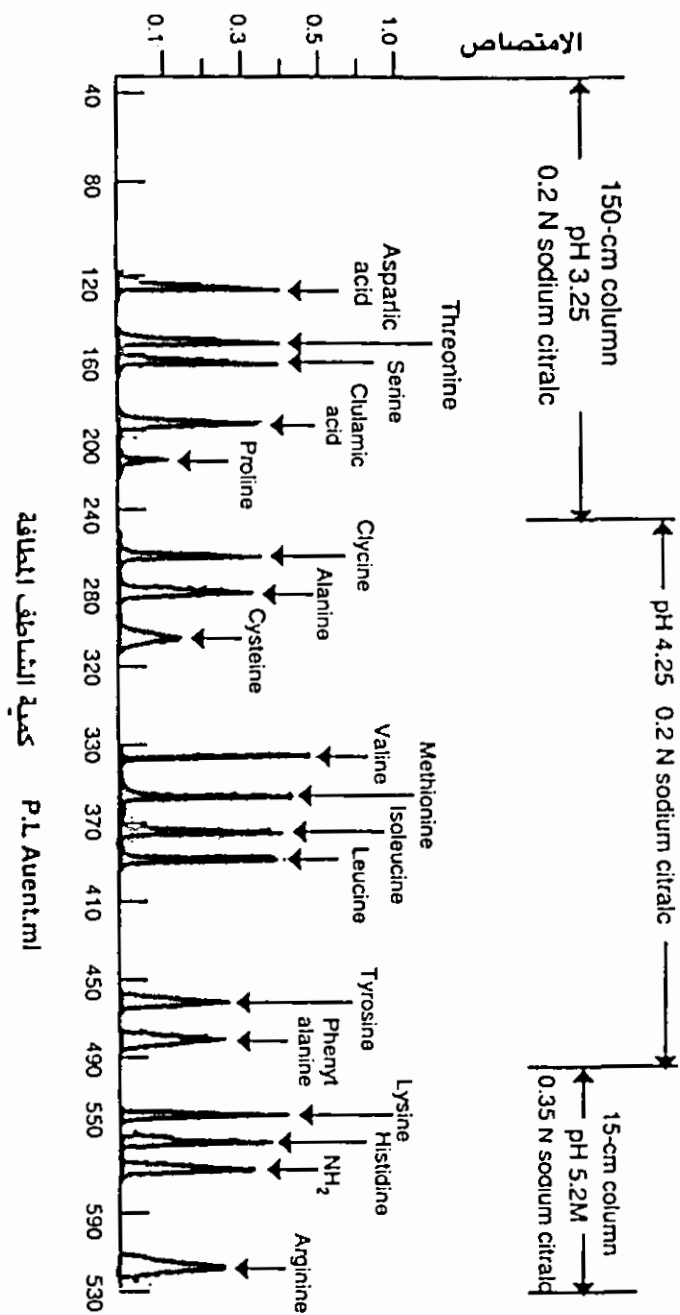
جـ - ونظراً لكون الكلايسين والليوسين يحملان نفس قيمة الـ Δp ، وأن الليوسين أكثر لا قطبية من الكلايسين وبالتالي ينزل الكلايسين قبل الليوسين .

د - أما اللايسين فيملك شحنة موجبة مؤثرة عالية بسبب وجود مجموعة أمينية إضافية ($pI = 9.74$) و ($\Delta p = 6.74$)، لذا ينزل اللايسين آخر هذه الأحماض الأمينية.

6 - 2 الترحيل الكهربائي

يمكن فصل الأحماض الأمينية كمركبات ذات شحنة بطريفة تعتمد على حركتها المختلفة في المجال الكهربائي وتعتمد حركة الترحيل الكهربائي على نسبة $\frac{\text{الشحنة}}{\text{الكتلة}}$.

ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً وفق ما يلي :



الشكل (6 - 6)

$$\frac{-K \Delta P}{MW} = \text{الحركة}$$

$$\frac{K (pH - pI)}{MW} =$$

حيث يمثل K ثابتاً يتعلق بالفولتية والوسط، وتعرف قيمة الحركة الموجبة بكونها تمثل الاتجاه نحو القطب الموجب، أما السالبة فتشير إلى الاتجاه نحو القطب السالب.

ويمكن التعبير عن حركة الترحيل الكهربائي في أس هيدروجيني معين ووسط خاص بـ $\text{cm}^2 \times \text{Volt}^{-1} \text{Sec}^{-1}$

وكما موضح أدناه :

$$\frac{\text{Cm/sec}}{\text{Volts/cm}} = \frac{\text{المسافة بوحدة زمنية}}{\text{قوة المجال الكهربائي}}$$

$$\text{cm}^2 \times \text{Volt}^{-1} \times \text{Sec}^{-1}$$

مثال : ما هي حركة الترحيل الكهربائي النسبية للأحماض الأمينية التالية :

- 1 - الكلايسين.
- 2 - الليوسين .
- 3 - حامض الاسبارتك .
- 4 - حامض الكلوتامك .
- 5 - اللايسين.

في أس هيدروجيني 4.70 ؟

الحل :

يتحرك اللايسين أسرع من بقية الأحماض الأمينية نحو القطب السالب يتبعها الكلايسين وبعدها الليوسين، أما الاسبارتك فيتحرك أسرع من الكلوتامك ونحو القطب الموجب. ويمكن توضيح الحسابات وفق الجدول التالي :

الحامض الاميني	الوزن الجزيئي MW	PI	الحركة PH—PI MW
اللايسين	146.2	9.74	- 0.0345
الكلايسين	75.1	5.97	- 0.0164
الليوسين	131.2	5.98	- 0.0098
حامض الكلوتاميك	147.1	3.22	+ 0.0100
حامض الاسبارتك	133.1	2.98	+ 0.0124

6 - 6 - 3 البناء الحياتي للأحماض الامينية

يجب توفر المصدر النيتروجيني من النيتروجين اللاعضوي لتكوين مجموعة الامين، وكذلك المصدر الكربوني لهيكل الاحماض الامينية، أما المصدر الكربوني فهو متنوع ويمكن اعتبار كل من المركبات التالية مصدراً مختصاً لبعض الاحماض الامينية :

(1) كليسيرك - 3 - فوسفات (Glyceric 3- p) : ويتكون منه السيستين "Cysteine"، السيرين "Serine"، الكلايسين "Glycine" والسستين "Cystine".

(2) (الفاكيتوكلوتارك) α - Ketoglutaric : يتكون منه حامض الكلوتامك "Glutemic" والاحماض المشتقة عنه.

(3) (حامض البايروفك) "Pyruvic acid".

(4) (البنتوسات) "Pentroses".

6 - 7 تفاعلات الاحماض الامينية

تعتمد التفاعلات الكيميائية التي تقوم بها الاحماض الامينية على وجود :

أ - مجموعة الكربوكيل COOH.

ب - مجموعة الامين NH_2 .

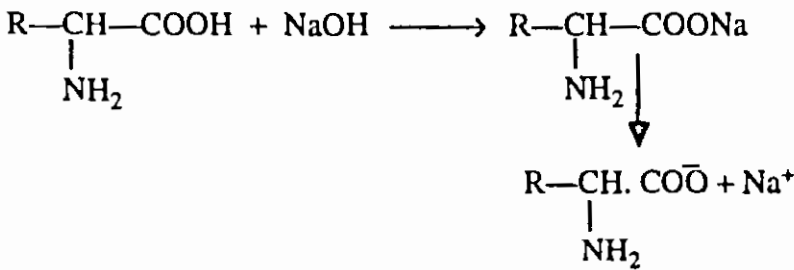
ج - المجاميع الاخرى التي تعطي الصفات الخاصة بالاحماض الامينية مثل الاميدازول، والثايول، والكوانيدينو SH, Guanidino, Imidazole الخ.

6 - 7 - 1 تفاعلات المجموعة الكربوكسيلية

تقوم المجموع الكربوكسيلية للأحماض الأمينية بالتفاعل لتكون الأميدات، الاسترات، وكذلك الهاليدات الحامضية :

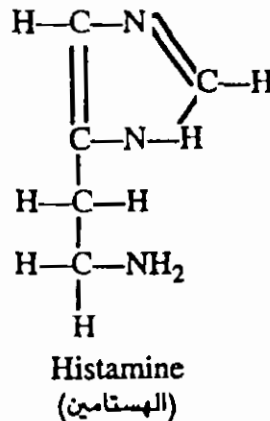
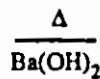
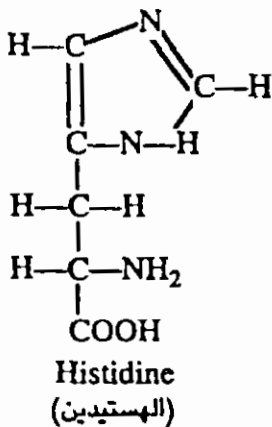
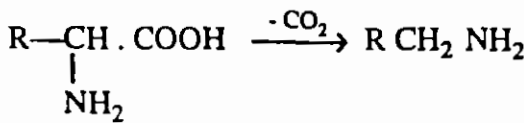
(1) مع القواعد :

عندما يستعمل هيدروكسيد الصوديوم "NaOH" للتفاعل مع الحمض الأميني يتكون ملح الصوديوم الذي يتأين إلى أيون الصوديوم والحمض الأميني.



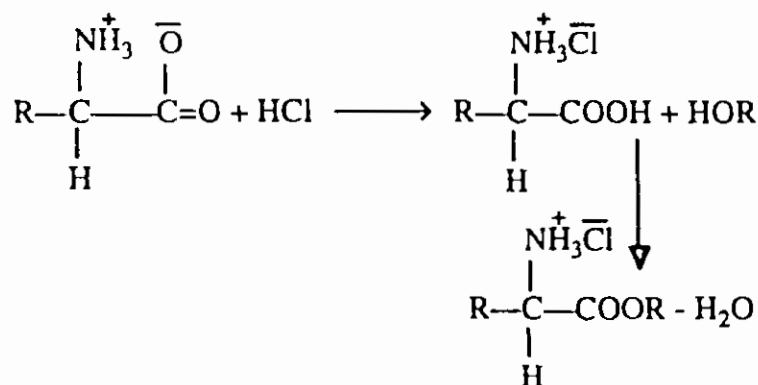
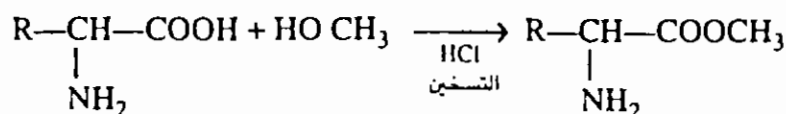
(2) فقدان مجموعة الكربوكسيل :

عند تسخين الحامض الأميني بوجود هيدروكسيد الباريوم أو ثنائي الفينيل الأميني يزال ثاني أكسيد الكربون ويتكون الأمين الأولي الذي يقل ذرة كربون عن الحامض الأميني.

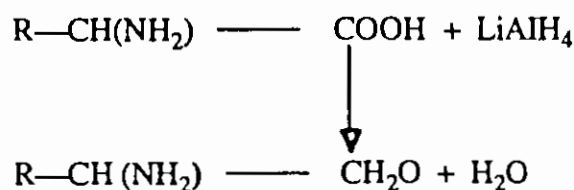


(3) تكوين الأسترات :

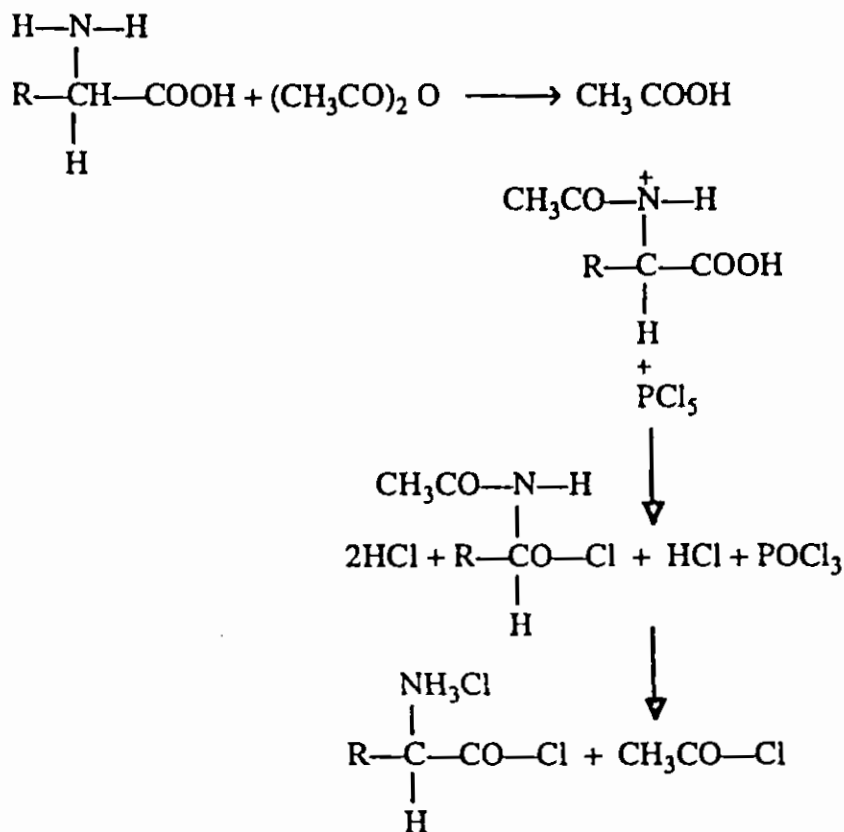
تتفاعل الأحماض الأمينية مع الكحولات بوجود حامض الهيدروكلوريك الجاف مكوناً الأستر المناسب (الأستر المثلي).



(4) يمكن اختزال الأحماض الأمينية الحرة وأسترها بواسطة LiAlH_4 المذاب بالايثر إلى الكحولات المناسبة.

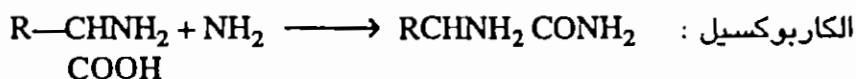


(5) تكوين كلورايدات الأحماض "Aminocyl chlorides" والتي تنتج من تفاعل مجموعة الكربوكسيل مع خامس كلوريد الفوسفور، بعد وقاية مجموعة الأمين باستئثارها بعده يعامل الأخير. ويمكن بعد ذلك إزالة مجموعة الاستيل بمعاملة بالهيدروكلوريك الجاف .



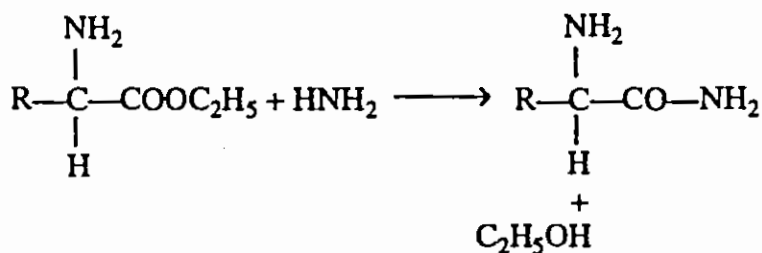
(6) تفاعل الأحماض الأمينية مع الأمونيا :

تتفاعل الأحماض الأمينية مع الأمونيا مكونة الأميدات من خلال مجموعة



وكما تتكون الأميدات من تفاعل إسترات الأحماض الأمينية مع الكحول أو

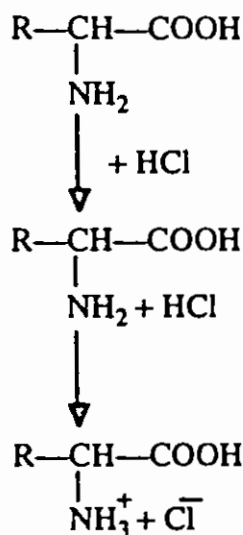
الأمونيا اللامائي (Anhydrous ammonia)



2-7-6 تفاعلات المجموعة الأمينية

(1) مع الأحماض المعدنية :

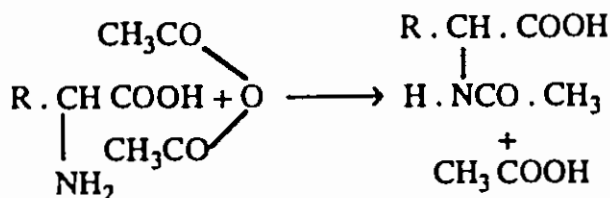
يتفاعل الحمض الاميني مثلاً مع حامض الهيدروكلوريك HCl مكوناً الحامض الاميني الهيدروكلوريد Amino acid HCl ، والاخير يتأين إلى أيون الحامض الاميني الموجب والكلوريد السالب حسب المعادلات التالية :



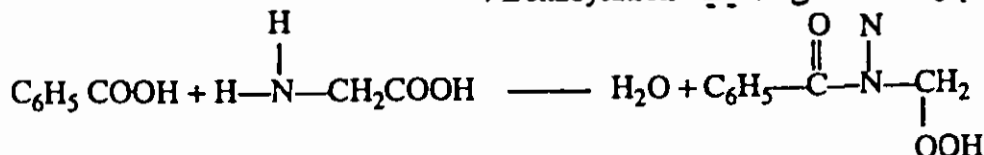
(2) أسيلة الأحماض الأمينية : Acylation

(أ) الاستلة acetic anhydride (Acetylation):

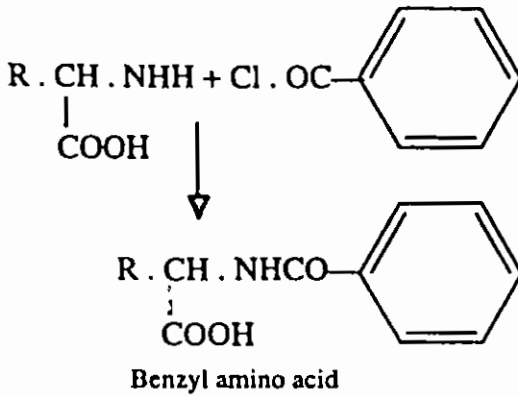
حيث يتكون المشتق الاستيلي للحمض الاميني وحمض الخليك.



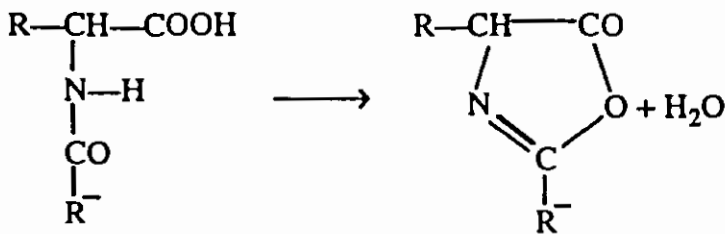
(ب) بنزلة الأحماض الأمينية : Benzoylation



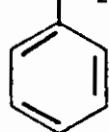
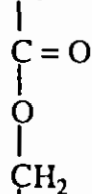
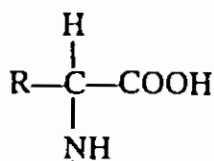
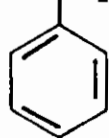
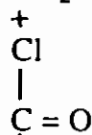
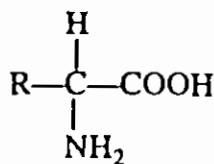
ومع Benzyl chlouide



وعند اذابة الاحماض الامينية الاسيلية N-acyl amino acids في حامض الكبريتيك
يتكون مركبات الاوكسالونات أو لاکتونات Oxazolones أو azlactones



ومن أكثر المواد استعمالاً للمحافظة على مجموعة الأمين هو المركب البنزويل
كلوروكاربونات Benzyl chlorocarbonate والذي يكون بعد تفاعله مع مجموعة
الأمين البنزولوكسي كاربونيل Benzyloxy carbonyl



Benzyl chlorocarbonate

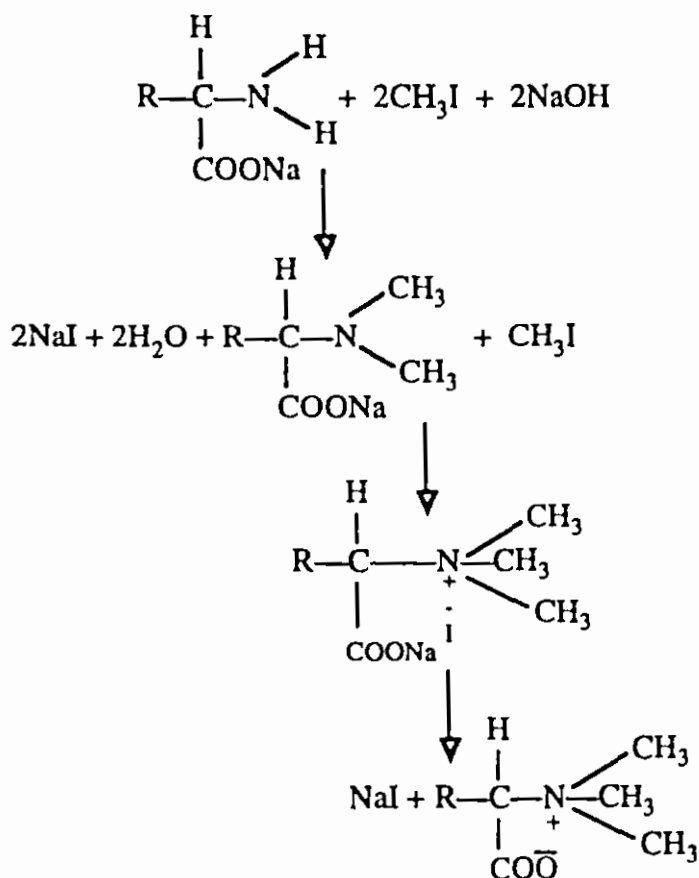
البنزيل كلوركاربونات

Benzyl oxycarbonyl (Carbobenaoxyl)

البنزيل اووكسي كاربونيل (كاربوبنزيلوكسي)

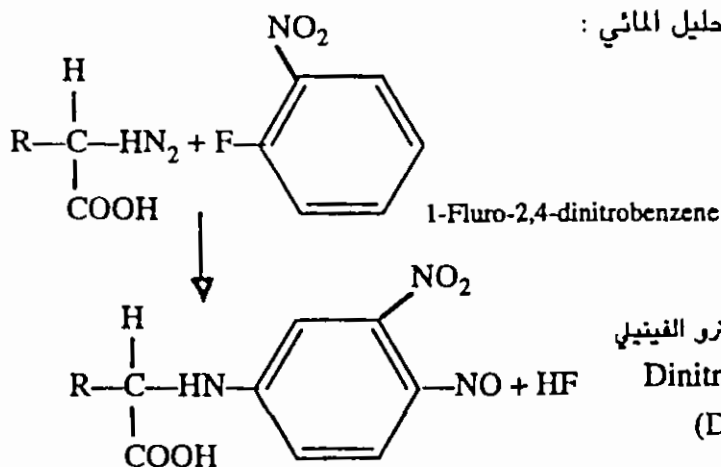
(3) Methylation of amino acids ميثلة الأحماض الأمينية

يحدث هذا التفاعل باستعمال مصدر مثيلي مثل المثيل ايودايد "Methyliodide"،
وثنائي المثيل الكبريتي Dimethylsulfate في محلول قاعدي، ويمكن توضيح هذا
التفاعل بالمعادلات التالية :



(4) مع مادة فلورثنائي النيتروبنزيل :

تتفاعل هذه المادة مع مجموعة الأمين وفي وسط قلوي ضعيف مكونة ثنائي النيتروبنزيل للحامض الأميني DNP amino acid (dinitrophenylamino acid) ذات اللون الصفرة المقاومة للتحليل المائي :

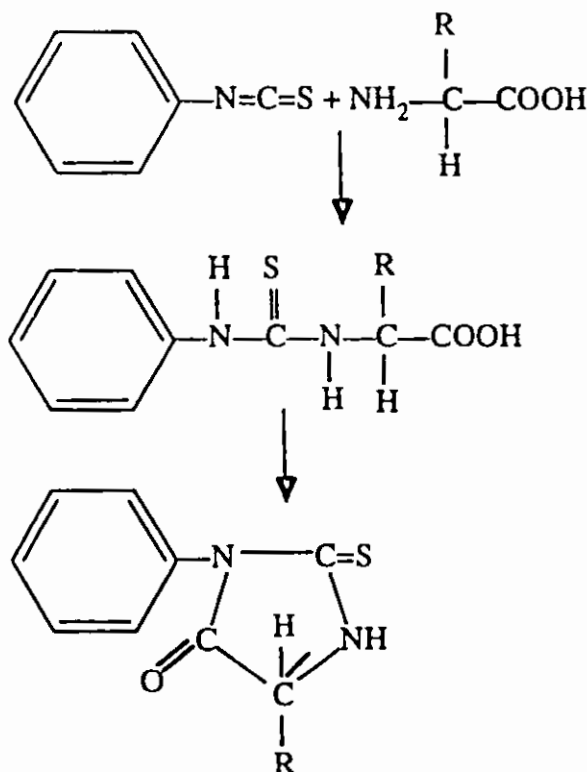


الحامض الأميني ثنائي النيترو الفينيلي
Dinitrophenylamino acid
(DNP aminoacid)

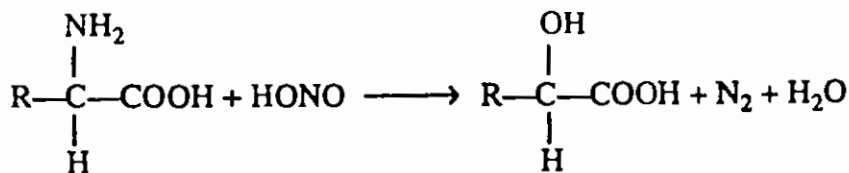
يستعمل هذا التفاعل لمعرفة الحمض الأميني الموجود في النهاية النتروجينية (N-terminal).

(5) تفاعل ادمان Edman reastion

تفاعل فينيل ايزوثايبوسيانيت Phenyl isothiocyanate مع مجموعة الامينو (الفا) α NH₂ في وسط قاعدي مكوناً فنيل ثايو هايدانثون Phenyl thionhydantion



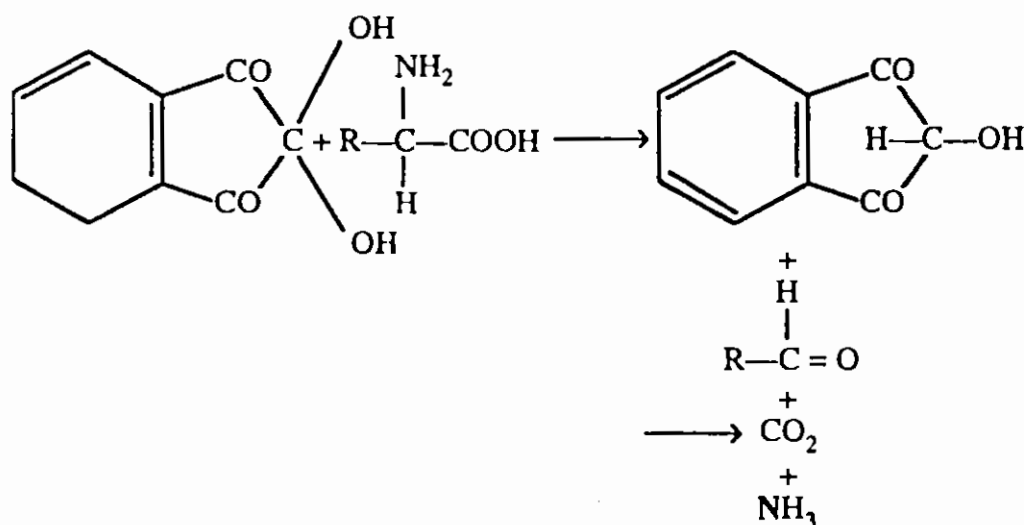
(6) مع حمض النتروز Nitrous acid



ويسمى بتفاعل فان سلايك "Van slyke" والذي يتكون على أثره حامض الهيدروكسي مع النتروجين، والآخر يمكن قياسه لمعرفة عدد مجاميع الأمين الموجودة في المركب.

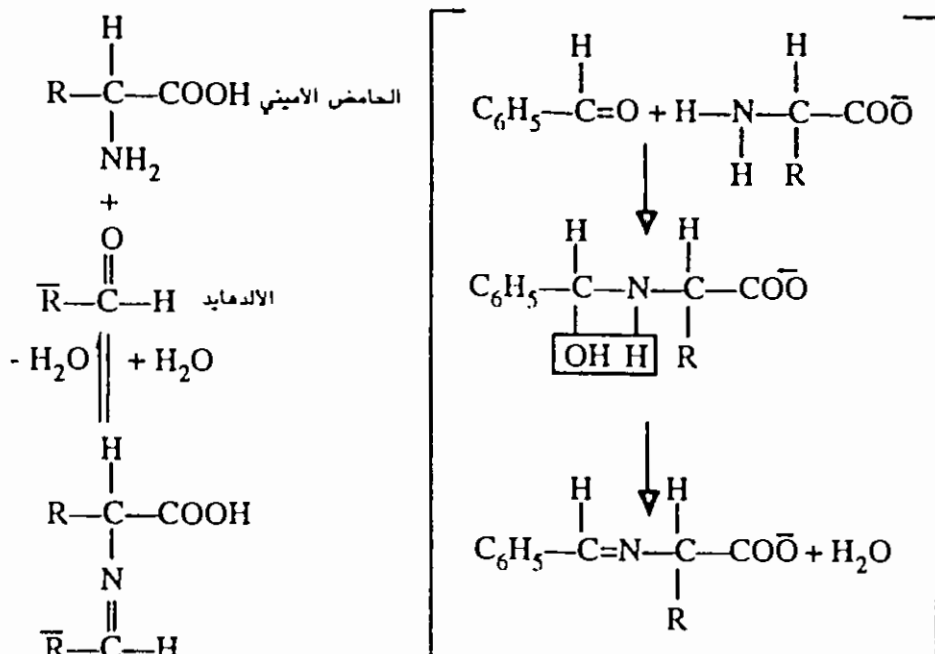
(7) مع (الننهايدر) "Ninhydrin"

يستعمل لتشخيص الأحماض الأمينية كميّاً وبكميات صغيرة، فعند تسخين كميات إضافية من الننهايدر مع حامض أميني يحمل مجموعة أمين منفردة في الموقع ألفا مع مجموعة كربوكسيل منفردة ينتج من هذا التفاعل ثاني أوكسيد الكربون (CO_2)، الأمونيا، ويتفاعل الأخير مع الننهايدر Ninhydrin مكوناً مركباً لونه أزرق أو بنفسجي، وتم تقدير هذه الأحماض كميّاً إما بتقدير " CO_2 " المتصاعد أو اللون البنفسجي، بينما يتكون لون أصفر من الحامض الأميني البرولين.



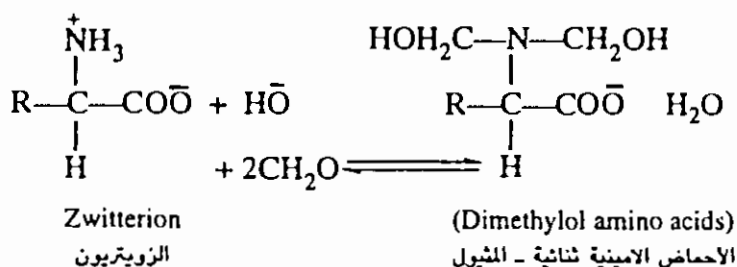
(8) تكوين القواعد شف "Schiff"

تتفاعل الالدهايدات الاروماتيكية مع الأحماض الأمينية في محيط قاعدي مكونة (قواعد شيف).



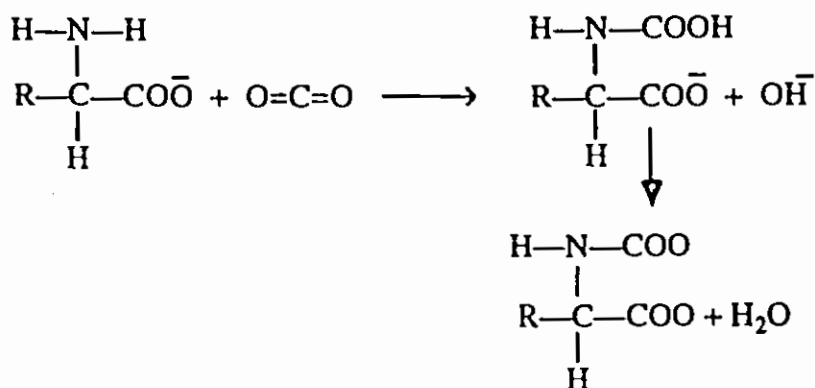
(9) مع الفورمالدهايد dimethylol amino acids

يضاف الفورمالدهايد إلى المجموعة الامينية مكوناً :



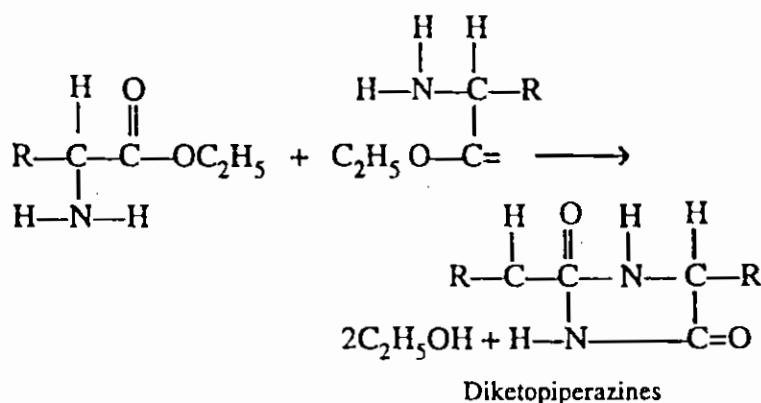
(10) مع ثاني اوكسيد الكربون :

عندما يمر ثاني اوكسيد الكربون في محيط قاعدي للحمض الاميني مكوناً الحامض الكاربامينو "Carbamino" أو الكاربوكسي امين "Carboxy amino":



أيون الكربوكسي أمينو (Carboxy amino)

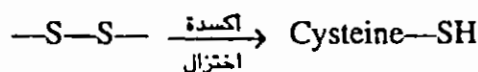
(11) تكوين ثنائي الكيتوبابيريزين Diketopiperazines :



6 - 7 - 3 تفاعل الأحماض الأمينية الكبريتية

(1) تتعرض الأحماض (السيستين والسيستاتين) إلى الأكسدة والاختزال، فبالأكسدة يتحول السيستين Cysteine إلى السيستاتين Cystine وبالاختزال يحدث العكس :

Cystine

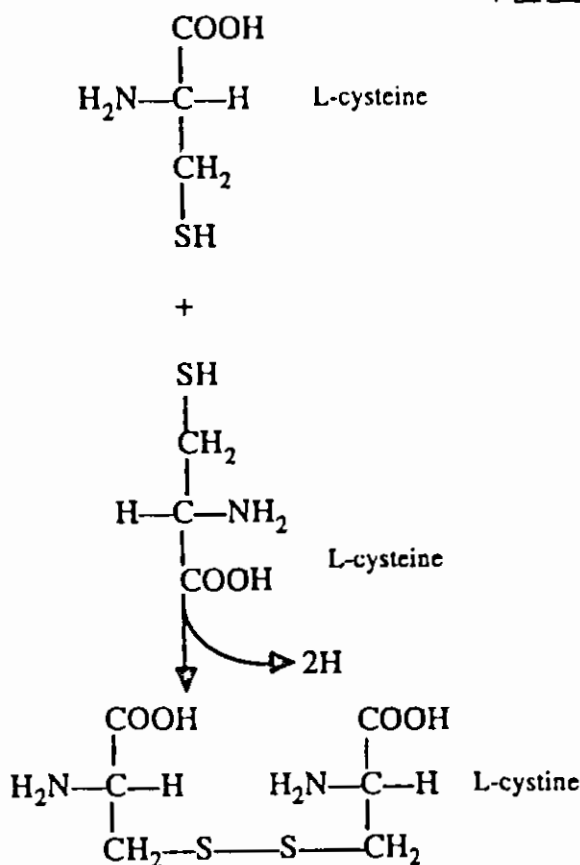


يحدث الاختزال باستعمال الخارصين أو القصدير في وسط حامضي أو بواسطة

الصوديوم في الأمونيا، أو بواسطة سيانيد البوتاسيوم، أو كبريتيت الصوديوم. أما الاختزال فيجري باستعمال مركبات تحتوي على مجموعة كبريتيد (—SH) مثل، حامض الثايوكلايكولك "thioglycolic" وفي وسط قلوي أو متعادل.

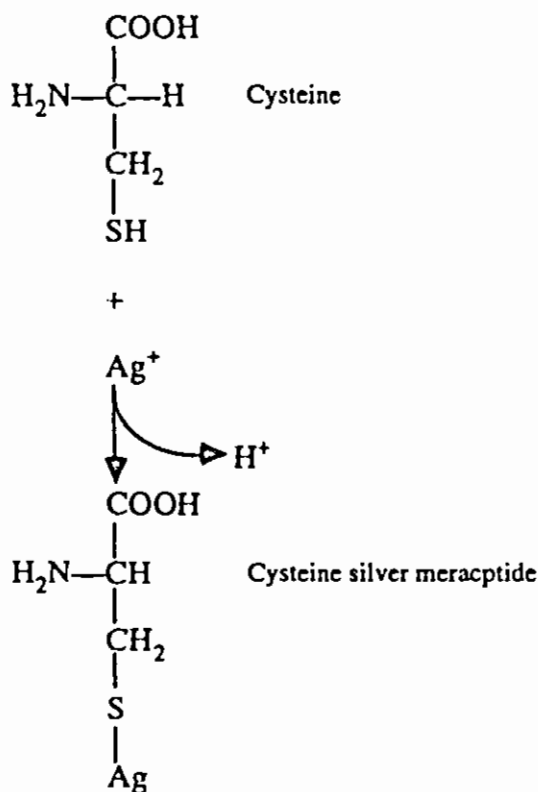
أما الأكسدة فتحصل بواسطة الأوكسجين في وسط قلوي ضعيف وفي وجود آثار

من أملاح الحديد لتقوم بعمل مساعد :



(2) تفاعل السيستين Cysteine مع المعادن الثقيلة : يتفاعل السيستين Cysteine مع

المعادن الثقيلة مثل Ag^+ , Hg^{+2} لتكون الـ (المركبتايدات) Mercaptides



(3) تقاس كمية الثايول في السيستين (Cysteine) الحرة في الببتيدات والبروتينات باستعمال طريقة ادمان (Edman) المعتمدة على التفاعل التالي :

بين الحامض الاميني الذي يحتوي على SH ومادة الـ - :

+

5.5- Dithiobis- (2-nitro benzoic acid)

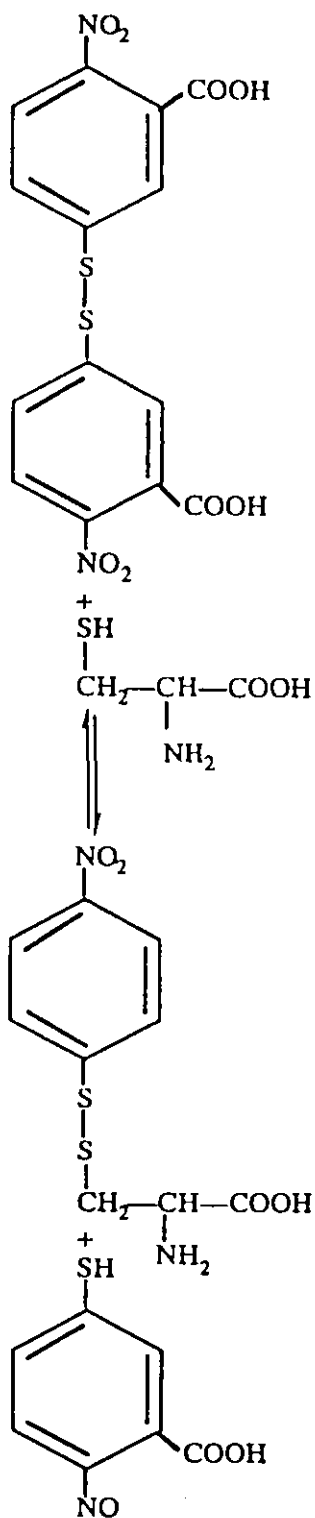
في : الاس الهيدروجيني 8

+

السيستين Cysteine

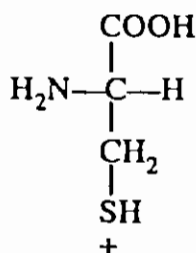
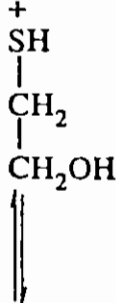
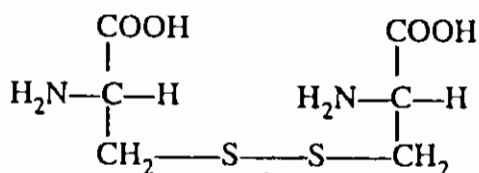
Thionitrobenzoic acid

(يمتص عالياً في الطول الموجي 412 نانومتر) $\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$.



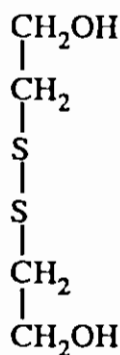
Thionitrobenzoic
(الثايونايتروبنزويك)

(4) اختزال الحامض الأميني السستين Cystine : يمكن اختزال هذا الحامض باستعمال مركابتوإيثانول "mercaptoethanol" مكوناً جزيئين من السستين Cysteine حسب التفاعل التالي :



Cysteine

(السيتين)



Di-β-hydroxyethyl diisulfide

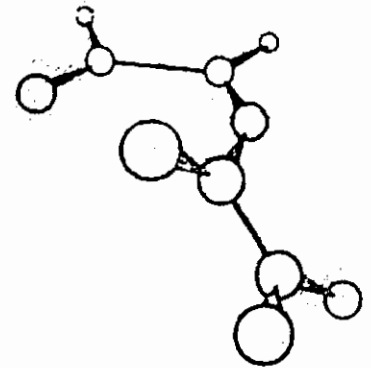
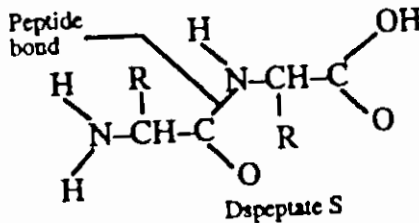
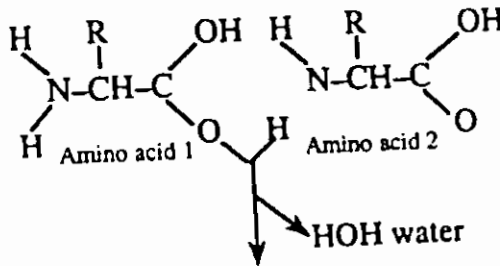
6 - 8 الببتيدات Peptides

وهي المركبات متعددة الأحماض الأمينية والمتصلة ببعضها بأواصر ببتيدي (Peptide bonds) وتلعب أدواراً مختلفة تعتمد على نوع المركب الببتيدي وتتكون الببتيدات في المجرى المعوي نتيجة هضم البروتينات بواسطة الإنزيمات البروتيزات "Proteases" التي تكسر الأصرة الببتيدي.

من المعروف أن الأصرة الببتيدي هي الوحدة تساهمية النوع وقد استعملت الطرق الفيزيائية والكيميائية مثل تكسير الببتيدات بواسطة الإنزيمات أو المواد المختلفة الكيميائية والقياسات الفيزيائية المختلفة مثل، الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والأشعة فوق الحمراء. إضافة إلى ذلك فإن الأشعة السينية قد أكدت وجود الأصرة الببتيدي.

تنشأ هذه الأصرة نتيجة اتحاد مجموعتي الكربوكسيل والأمين مع فقد جزيئة

ماء.



وتقسم هذه المركبات اعتماداً على عدد الأحماض الأمينية إلى:

أ - ثنائية الببتيدات Dipeptides : وتتكون من وحدتين من الأحماض الأمينية.

ب - ثلاثية الببتيدات Tripeptides : تتكون من 3 وحدات من الأحماض الأمينية.

ج - رباعية الببتيدات Tetrapeptides : وتتكون من 4 وحدات من الأحماض الأمينية.

د - وهناك أمثلة أخرى مثل الخماسية، السادسة، السباعية الخ.

وهذه الأنواع المذكورة أعلاه تتبع مجموعة الببتيدات المحدودة (Oligopeptides).

ويجب التأكيد هنا بأن عدد الأواصر الببتيدية أقل بواحد من عدد الأحماض الأمينية.

6 - 8 - 1 التركيب البنائي

للسلسلة الببتيدية نهايتان الأولى تحتوي على وحدة حامض أميني ذات مجموعة

أمين حرة وتسمى بـ (حمض أميني في النهاية الأمينية N-terminal amino acid)، أما

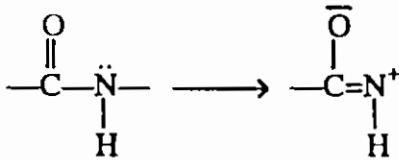
النهاية الثانية، ففيها مجموعة كربوكسيل غير مرتبطة تسمى بالحامض الأميني في

النهاية الكربوكسيلية (C-terminal amino acid).

6 - 8 - 2 الأصرة الببتيدية

تتميز هذه الأصرة بما يلي :

أ - تعتبر هذه الأصرة مزدوجة جزئياً .



تتمتع بصفة الروزنانس

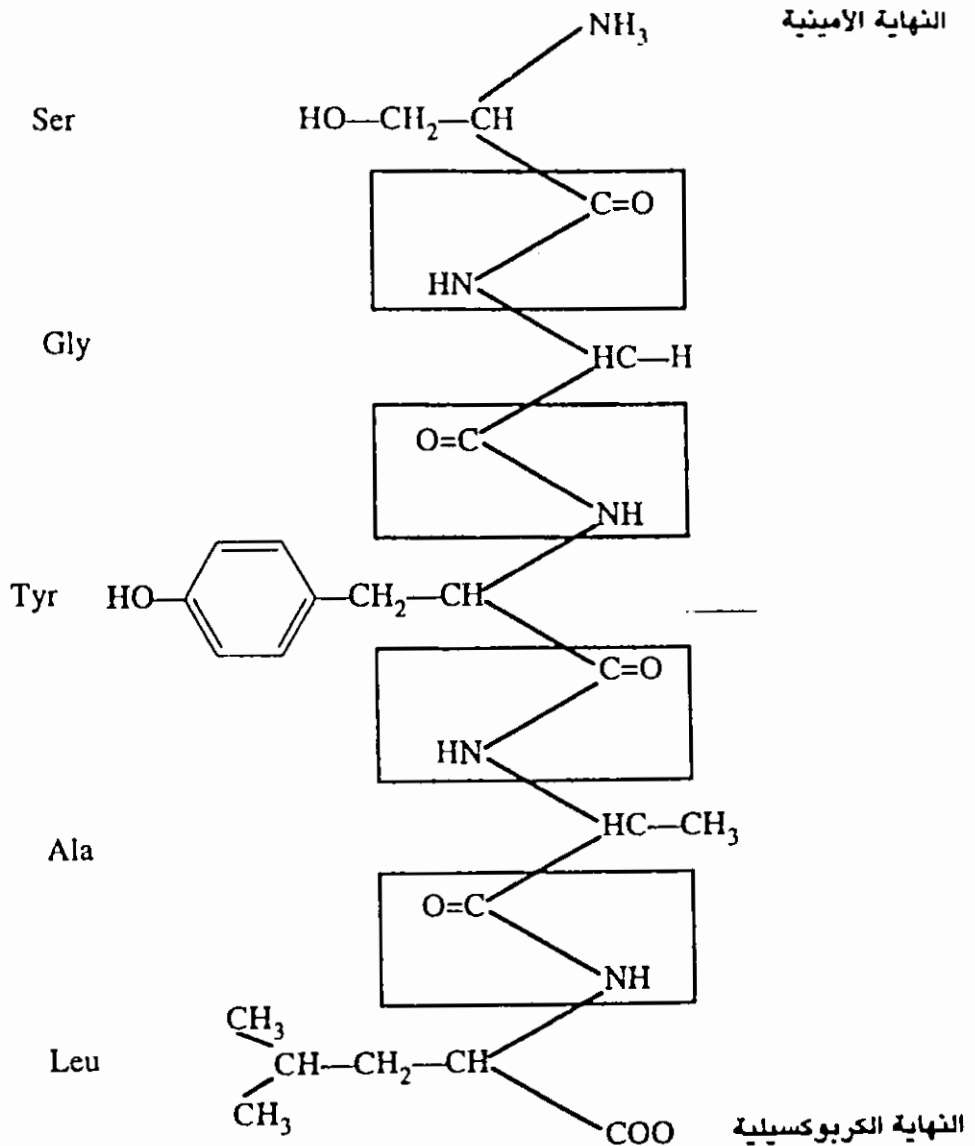
ب - نظرا لكون الأصرة الببتيدية O—N مزدوجة، لذا فهي مستوية وتوجد بشكلين

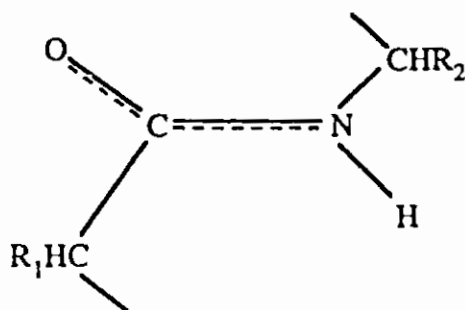
السزوالترانس ويفضل الأخير نظراً لوجود الإعاق الفراغية للمجموعة R بالشكل

سز :

(التركيب البنائي للبتيدات الخماسية (النهاية النتروجينية والكربونية)

Seryl glycyl tyrosyl alanyl leucine (Ser- Gly- Tyr- Ala- Leu)





ج - تقع الذرات الأربعة للآصرة الببتيدية وذرتي الألفا كربون المتعاقبة في مستوى منفرد، وإن الـ H و O بشكل ترانس.

د - الآصرة الببتيدية صلبة إلا أن المستويات تدور حول الكربون ألفا، أي لا توجد حرية للدوران حول الآصرة نفسها مما يجعل من الآصرة أن تكون مستوية.

6 - 8 - 3 الصفات القاعدية والحامضية للببتيدات :

للپپتیدات درجات انصهار عالية، مما يساعد على إمكانية تبلورها من المحاليل المتعادلة بشكل أيوني وقطبي الصفات. تعود الصفات القاعدية والحامضية للببتيدات إلى المجاميع النشطة غير المكونة لأواصر ببتيدية. ونظراً لابتعاد المجاميع الأمينية الحرة عن المجاميع الكربوكسيلية الحرة أكثر من المسافة الموجودة في الحامض الأميني فإن هذا يؤدي إلى ضعف في التصادم الكهربائي وغيره بينهما وتصبح حينئذ قيم ثابت التفكك pK لمجاميع الألفا كربوكسيل أكبر من المجاميع الكربوكسيلية نفسها الموجودة في الأحماض الأمينية، بينما هذا الثابت للمجاميع الأمينية أقل قيمة من تلك الموجودة في الأحماض الأمينية (انظر الجدول 5-6).

تسحيح الببتيدات

إن حسابات الداريء والتسحيح للببتيدات تتم بنفس الطريقة التي تتم بها الحساب بالنسبة للأحماض الأمينية والأحماض متعددة البروتون، وإن الحامض الأميني الذي يحمل المجاميع الكربوكسيلية والتي تساهم في تكوين الآصرة الببتيدية لا يتم تسحيحها، كما إن التركيب البنائي للـ glutamyl seryl glutamylvalihe ذات

البروتونات تتميز بكون مجموعة الكربوكسيل الفا (α -COOH) لها $pK_a = 2.5$. كما إن كل من الكربوكسيل (كأما) γ -COOH لها pK_a يبلغ 4.0 وإن المجموعة الكربوكسيلية تصبح أكثر ضعفاً من ناحية الحموضة عند ارتباط مجموعة الأمين للفالين ضمن الأصرة الببتيدية. ويوضح الشكل (6 - 7) منحنى التسحيح النظري لهذه الببتيدات.

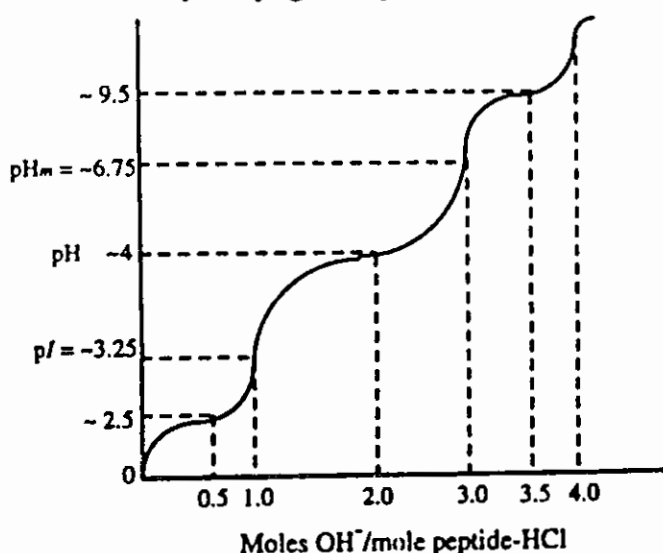
الجدول (6 - 5)

ثابت التفكك للأحماض الأمينية والببتيدات

ثابت التفكك		اسم الحامض الاميني او الببتيد
الالفا امين	الالفا كاربوكسيل	
9.6	2.34	Gly
8.13	3.06	Gly-Gly
7.91	3.26	Gly-Gly-Gly
9.69	2.34	Ala
7.44	3.42	Ala- Ala- Ala- Ala
8.01	3.58	Ala- Ala- Lys- Ala
8.60	2.81	Gly- Asp

منحنى التسحيح للببتيد الرباعي

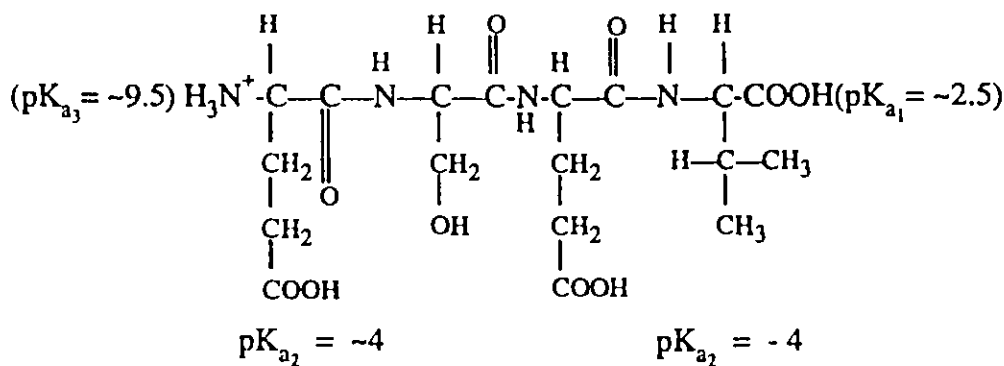
الشكل (6 - 7) Glutamyl seryl glutamyl valine.



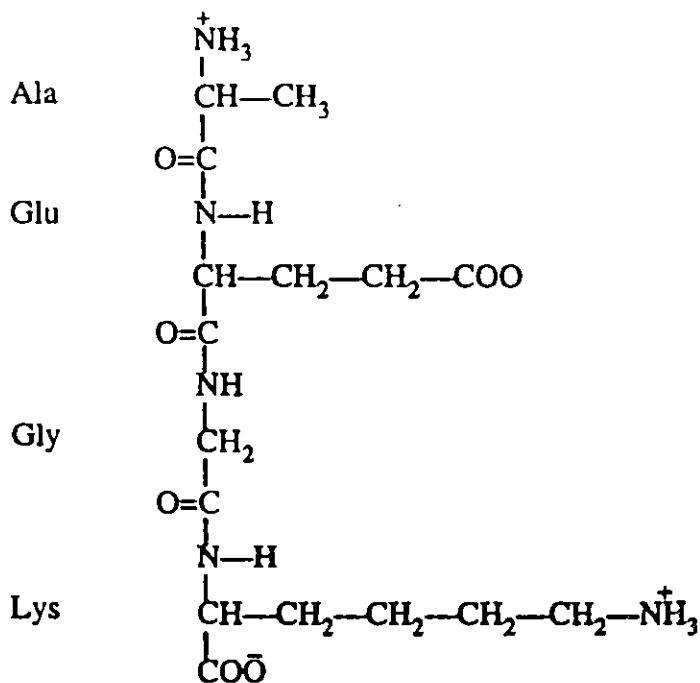
$$pH_m = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

$$= \frac{2.18 + 8.95}{2}$$

$$= 5.57$$



ببتيد رباعي يحمل مجموعتين أيونيتين Alanyi glutamyl glycyl lysine

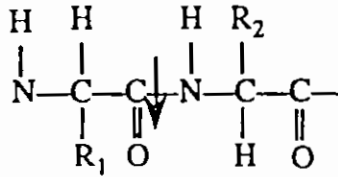


6 - 9 تسلسل الببتيدات المتعددة Polypeptides

وهي السلسلة الببتيدية الطويلة التي تحتوي على عدد كبير من الأواصر الببتيدية، ويمكن تسمية هذه المركبات بالبروتينات إذا كان عدد الأحماض الأمينية في هذه المركبات أكثر من 100 حامض أميني.

1 - التحلل المائي الجزئي للسلاسل الببتيدية المتعددة :

يتبع تشخيص النهايتين الكربونية والنتروجينية للسلسلة الببتيدية المتعددة قياس ترتيب الأحماض الأمينية، وذلك بتقطيع السلسلة إلى قطع صغيرة ببتيدية باستعمال التحلل المائي الحامضي، ويعتقد أن الطريقة الفضلى لعملية التحلل هذا هو استعمال الإنزيمات المحللة للأواصر الببتيدية مثل التربسين الموجود في الأمعاء الصغيرة الوارد من البنكرياس ويقوم هذا الإنزيم بتحليل الأواصر الببتيدية والتي تهب جزئها الكربوني من اللايسين أو الأرجنين وهناك إنزيمات أخرى كالكيموتريسين، والببسين، والثرمولايسن، والآخر أحد الإنزيمات المحللة للأواصر الببتيدية والتي تقوم الأحماض الأمينية غير القطبية مثل الليوسين Leucine والايسوليوسين Isoleucine والغالين Valine بإهدار الجزء الأميني من الأصرة :



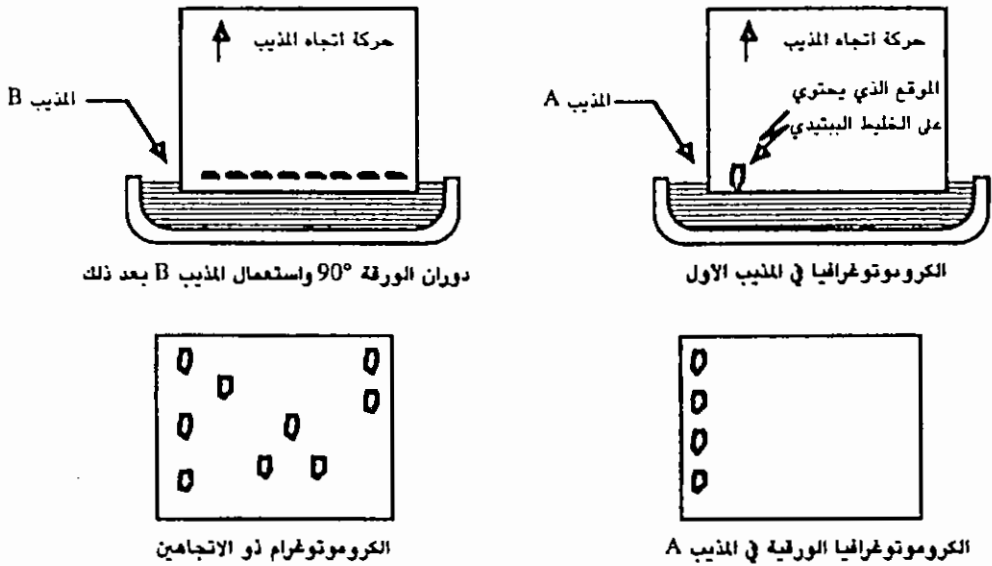
2 - فصل وتحليل الببتيدات :

إن عملية فصل خليط من الببتيدات أصعب من فصل خليط من الأحماض الأمينية لأن عدد الببتيدات الاحتمالية أكثر من الأحماض الأمينية في البروتينات، وتستعمل الكروماتوغرافيا الورقية في عملية الترحيل الكهربائي الورقية لهذا الغرض والكروماتوغرافيا ذات العمود عند استعمال الطريقة الورقية فيفضل الاعتماد على الطريقة ذات الاتجاهين ويفضل الخليط الببتيدي بالترحيل الكهربائي واتجاه واحد أولاً يتبعها الكروماتوغرافيا (أو الهجرة الكهربائية في درجة أس هيدروجيني أخرى)،

(انظر الشكل 6 - 8)، وبعد انتهاء العملية يمكن تشخيص الببتيدات المتحركة باستعمال صبغة الننهايدرن (Ninhydrin) :

الشكل (6 - 8)

الكروموتوغرافيا الورقية ذات الاتجاهين



3 - قياس البناء الأولي للببتيدات

يشمل البناء الأولي للببتيدات التسلسل الخطي للأحماض الأمينية، ويمكن قياسه بطرق كيميائية متنوعة تختلف عن الطرق المستعملة لقياس البناء الأولي للبروتينات :

(1) قياس عدد وأنواع الأحماض الأمينية.

(2) قياس تتابع الأحماض الأمينية.

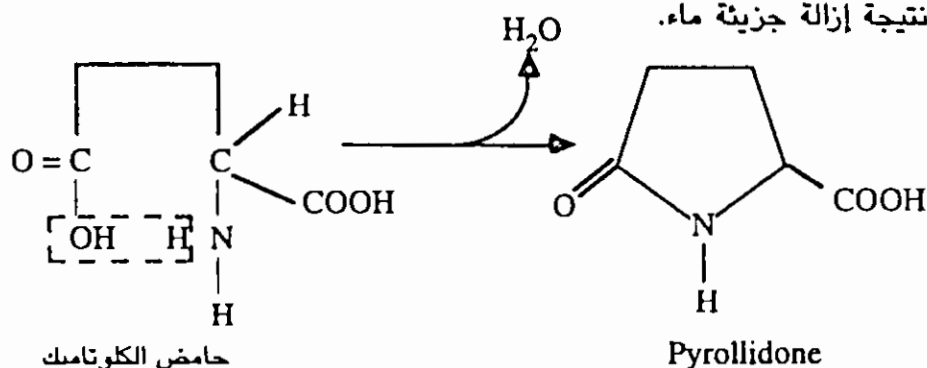
(1) قياس عدد وأنواع الأحماض الأمينية :

يمكن إجراء عملية القياس بالطرق التالية :

1 - التحلل المائي :

تستعمل إحدى الطرق التالية :

1 - التحلل المائي بالحامض : بدرجات حرارة 110 م لمدة 20 - 70 ساعة في حامض الهيدروكلوريك (6 عياري) ويستعمل لهذا الغرض أنابيب مفرغة. ومن مضار هذه الطريقة هي تحطيم كل من التربتوفان وكميات متفاوتة من السيرين والثريونين (Threonine)، كما يصيب الكلوتامين والاستاراجين إزالة لمجموعته الأمينية إضافة إلى ذلك يتحول حامض الكلوتاميك إلى البيروليدون "Pyrollidone" نتيجة إزالة جزيئة ماء.



وأخيرا توجد أحماض أمينية أخرى تتحول إلى البايبيريدين ثنائي الكيتو ذي الشكل الحلقي، وذلك بفقدان جزيئة ماء وتفاعل جزيئتين من هذه الأحماض.

2 - التحلل المائي بالقاعدة : وتستعمل للتعويض عن حامض التربتوفان حيث لا يتكسر بهذه الطريقة بينما يصيب التكسير الأحماض سيرين، الثريونين (Threpmome) أرجينين والسيستين (Cysteine).

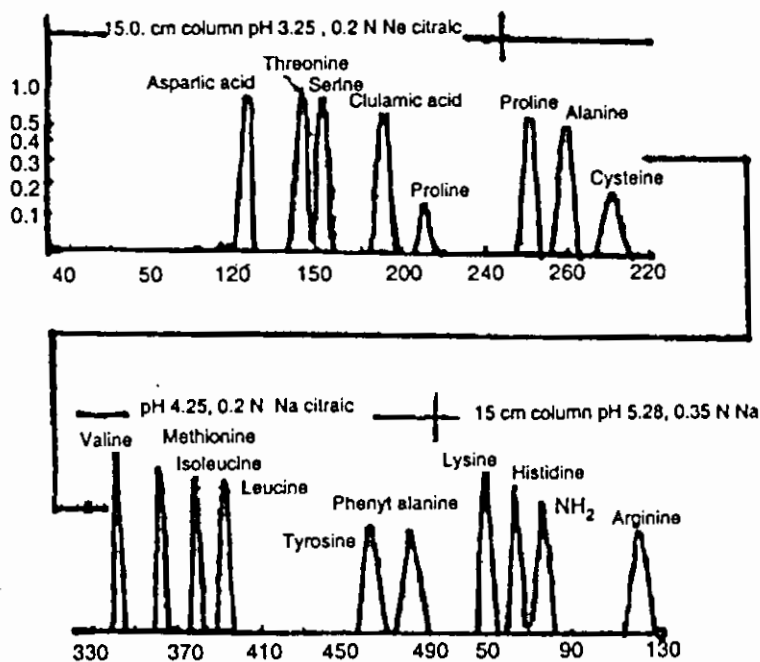
3 - التحلل المائي بالإنزيمات : تستعمل الإنزيمات التي تسمى بـ الببتيديزز Pepti-dases مثل سبتيلسن Subtilisin والبرونيز Pronase والتي تقوم بتحطيم الاواصر الببتيدية إلا أن سرعة التفاعل بهذه الطريقة أقل من التحلل المائي بالأحماض، كما أن هناك إنزيمات أسرع مثل تريپسن وكيموترپسين.

كما يمكن فصل الخليط الببتيدي باستعمال الكروموتوغرافيا العمودية التي تحتوي الراتنجات ذات التبادل الأيوني، ويمكن كذلك استعمال محلل الأحماض

الامينية لنفس الغرض والتي تعتمد على الصفات الحامضية والقاعدية للأحماض
الامينية الناتجة من التحلل المائي للبيتيدات، وحسب ما موضح في الشكل (6 - 9).

الشكل (6 - 9)

تحليل الأحماض الامينية باستعمال الراتنجات ذات التبادل الايوني
بجهاز محلل الأحماض الامينية الأوتوماتيكي



فصل وتشخيص الأحماض الامينية

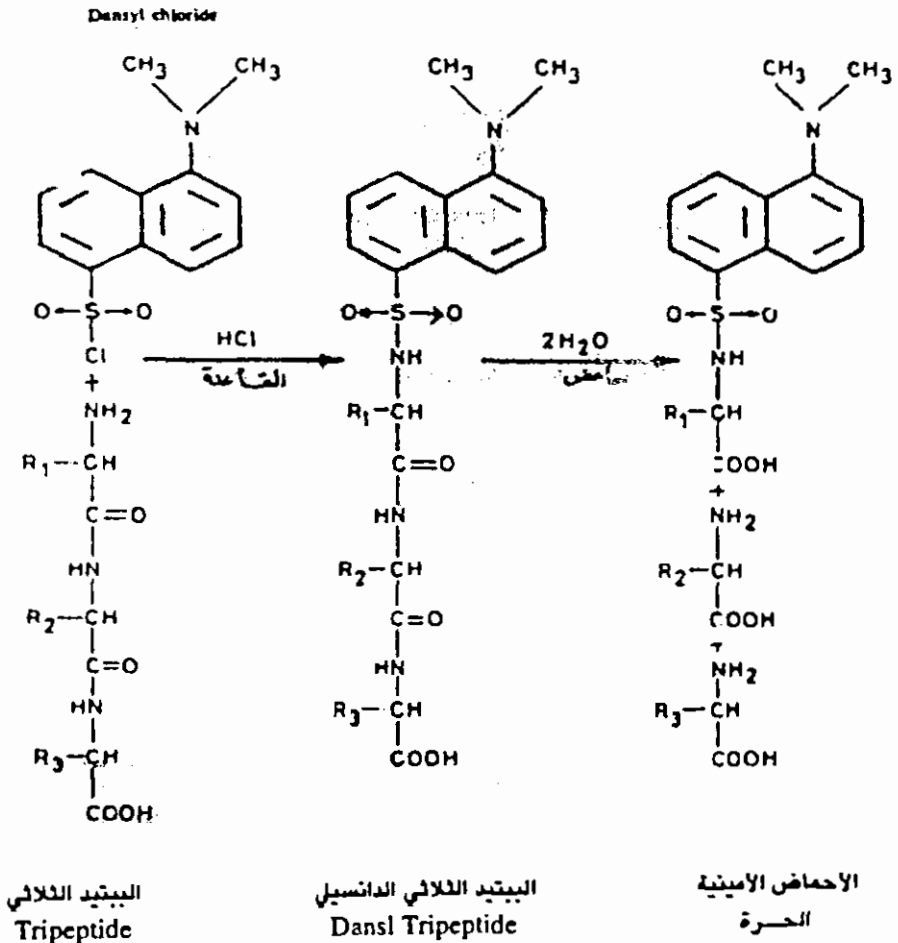
يمكن فصل هذه الأحماض الناتجة من التحلل المائي للبيتيدات بطرق مختلفة منها
كروماتوغرافيا بأنواعها مختلفة الأعمدة، الورق، الغاز السائل .

قياس تتابع الأحماض الأمينية

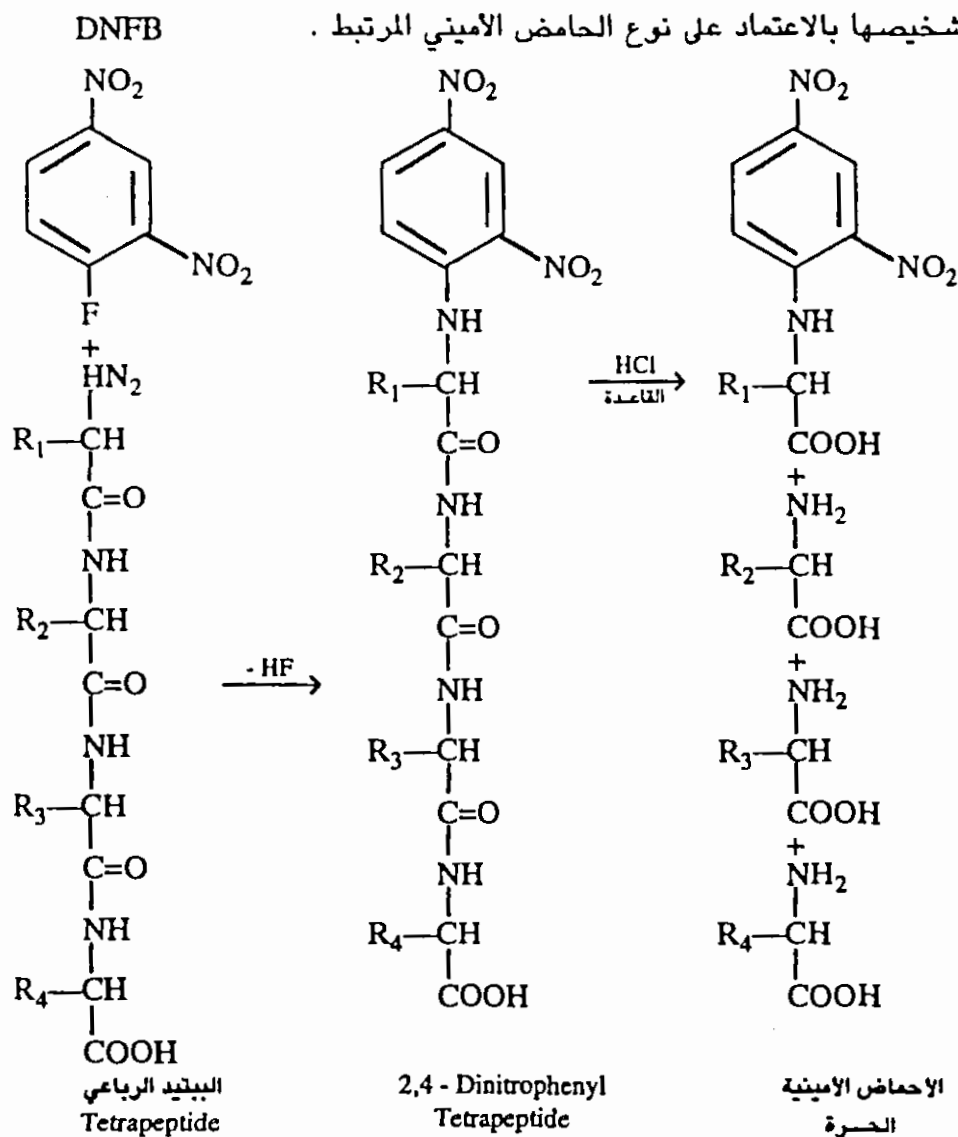
ويشمل هذا الموضوع الطرق المختلفة لقياس هذا التتابع وتستعمل نفس الطرق المستعملة من قبل سانجر Frederik sanger وغيره لدراسة التتابع للأحماض الأمينية في البروتينات، وقد استعمل للغرض هذا الهورمون الانسولين.

(1) تشخيص الأحماض الأمينية في النهاية النتروجينية :

أ - استعمال مادة Dansyl chloride: ونظرًا لوجود مجموعة الدانسيل Dansyl التالفية (Fluorescent)، لذا فمن الممكن إيجاد وقياس كميات قليلة من المشتقات الدانسيلية "Dansyl derivatives" للحامض الأميني في النهاية النتروجينية، وتعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق دقة وحساسية :



ب - استعمال تفاعل سانجر : وجد سانجر أن المجموعة الأمينية في الببتيد والتي لا تحمل البروتونات Unprotonated تتفاعل مع داي نيتروفينيل بنزين DNFB لتعطي مركباً مشتقاً أصفر اللون ويطلق عليه (2,4 dinitro fluorobenzene) (2,4- dinitrophenyl peptide) وعند تعامل الأخير (وبغض النظر عن طوله) مع حامض الهيدروكلوريك (HCl) تنكسر الببتيدات عدا الأصرة التي ترتبط مع 2,4- dinitrophenyl - ومجموعة الأمين الألفا للحامض الأميني في النهاية النيتروجينية والتي تبقى ثابتة ضد التحلل المائي الحامضي والتي من الممكن تشخيصها بالاعتماد على نوع الحامض الأميني المرتبط .



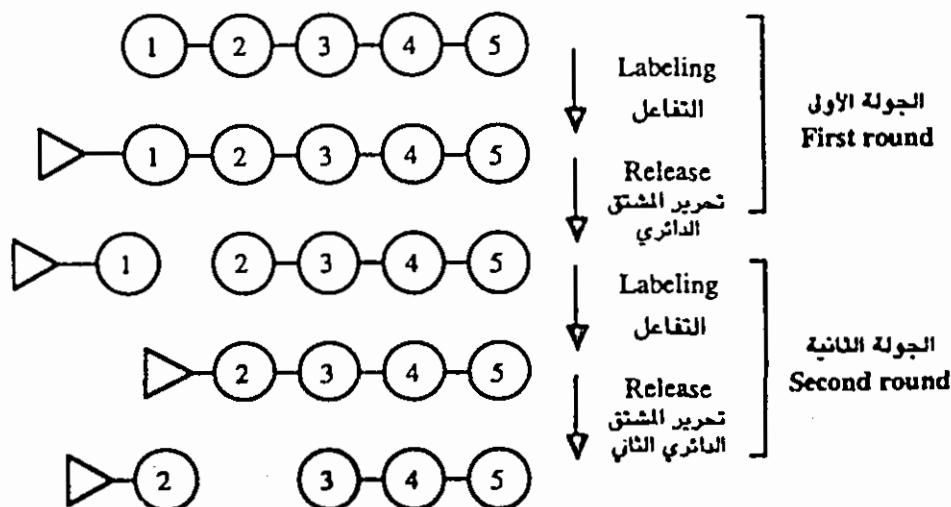
جـ - التفاعل مع مادة الفينيل ايسوثاويوسيانيات Phenyl Iso thio cyanate

(تفاعل ادمان Edman)

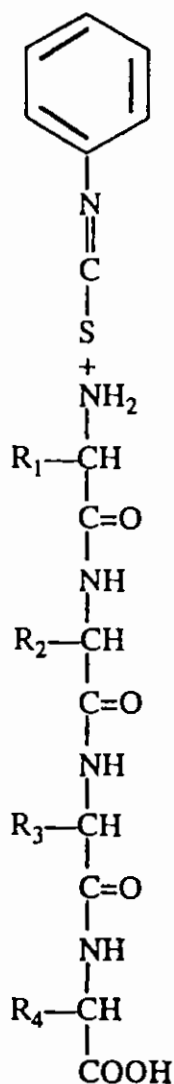
اقترح ادمان طريقة تعتمد على التفاعل بين النهاية الامينية ومادة الفينيل ايسوثاويوسيانيات يتبعها تكسير الأصرة الببتيدية المجاورة فقط، وبالتعاقب يمكن أن تتفاعل النهاية الامينية الجديدة مع نفس المادة. ويشترط لتفاعل المجموعة الامينية أن تكون بدون شحنة لكي تكون أولاً مشتق الفينيل ثايوكاربوميل "Phenyl thio carbo-myI" للببتيد، يتبع ذلك تحت ظروف حامضية معتدلة تحرر الببتيد ناقصاً منها الحامض الاميني في النهاية النتروجينية والمشتق الحلقي المسمى بـ الفينيل ثايوهيدانتيون للحامض الاميني الموجود في النهاية النتروجينية، ويمكن تشخيصه ليدلنا على طبيعة الحامض الاميني الموجود في النهاية النتروجينية :

التكسير الببتيدي بطريقة ادمان

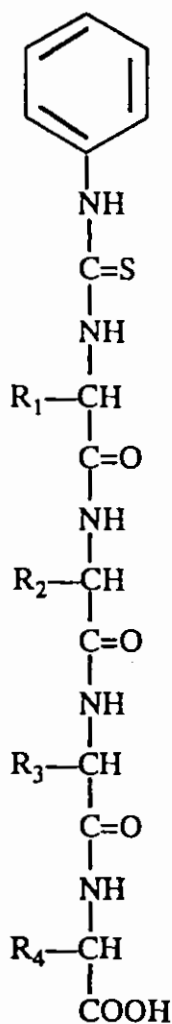
EDMAN DEGRADATION



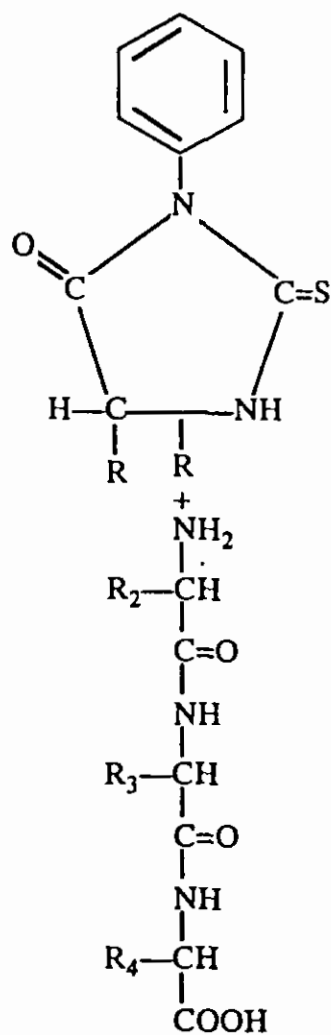
عن Biochemistry by Stryer



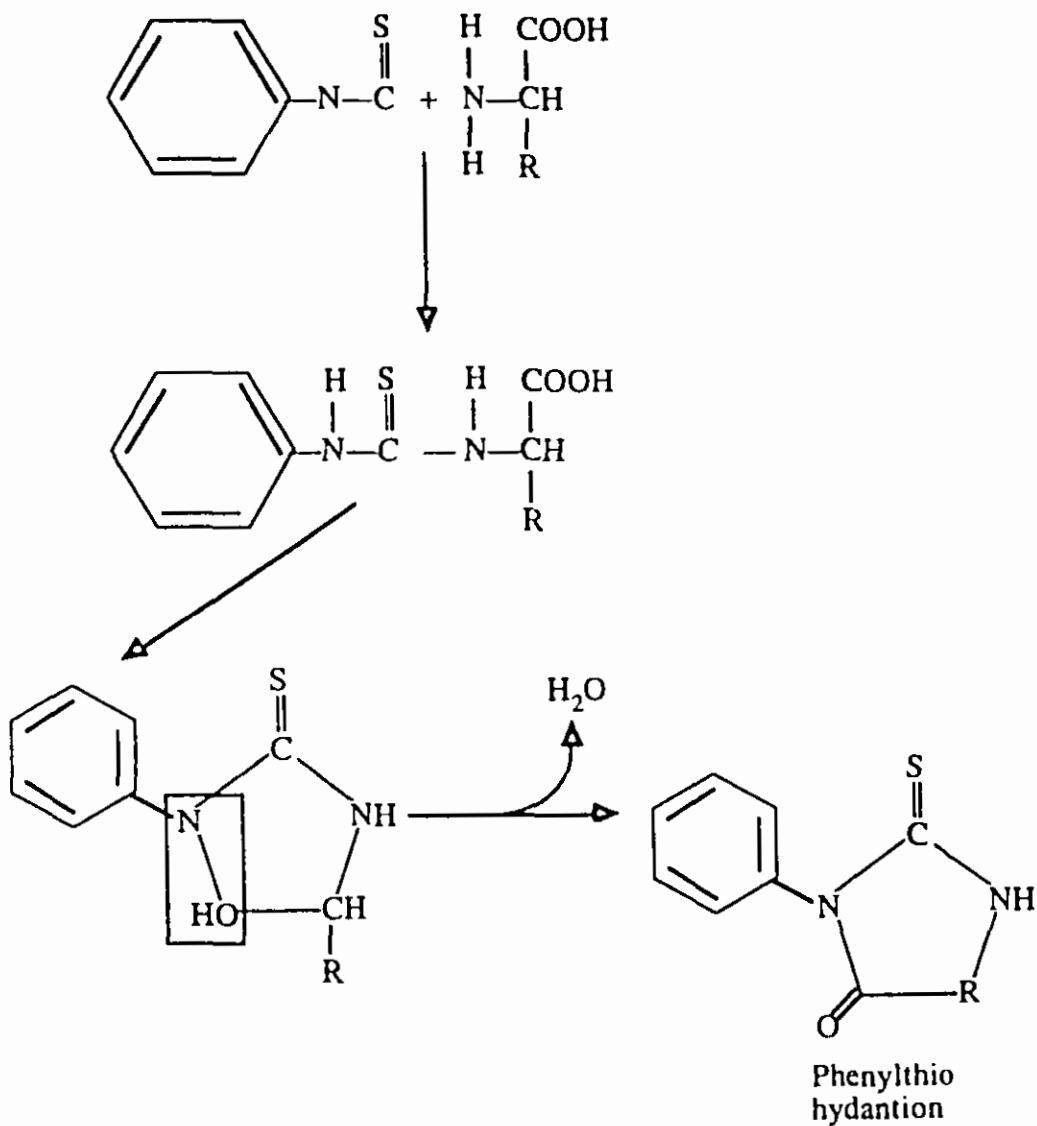
الببتيد الرباعي
Tetrapeptide



Phenylthio carbamoyl
tetrapeptide

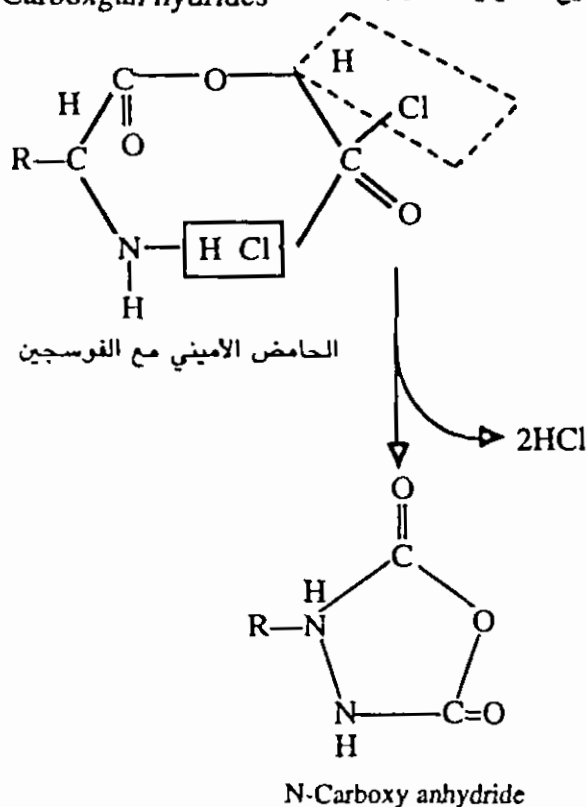


الببتيد الاولى فاقصاً منه
الحامض الاميني في النهاية
التروجينية



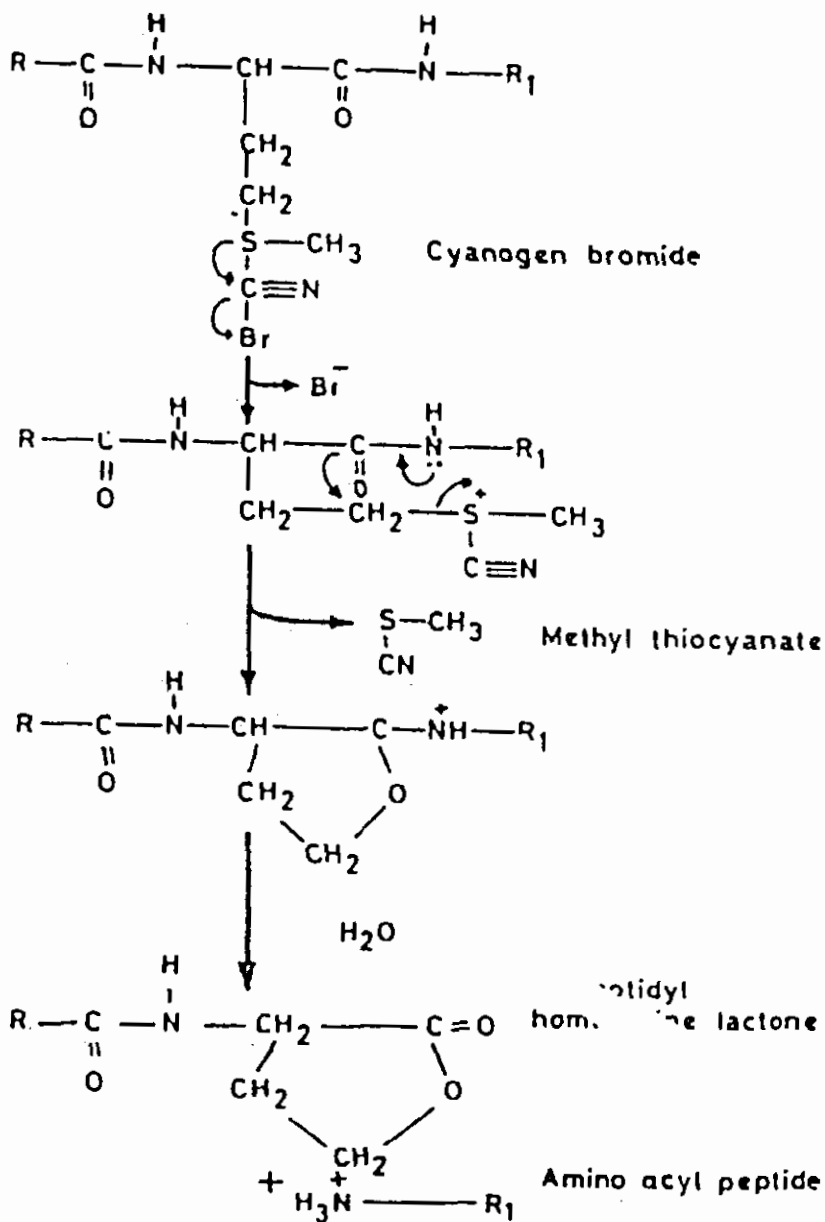
د - التفاعل مع Phosgene

يتفاعل هذا المركب مع المجاميع الامينية لتكون : N-Carboxyanhydrides



ذ - استعمال مادة السيانوجين برومايد cyanogen bromide

تشطر السلاسل الببتيدية المتعددة وبالأخص على الجانب الكربوكسيلي للحامض
المثيونين مكونة الببتيدات مع الهوموسيرين اللاكتوني في الموقع النهائي الكربوني :

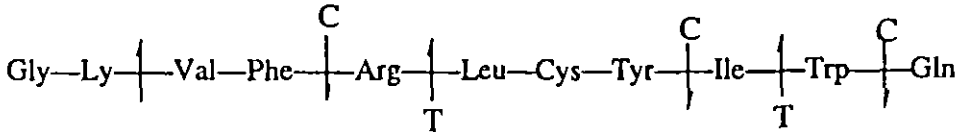


هـ - مع الإنزيمات الامينوببتيديز Amino peptidases

تحضر هذه الإنزيمات بإزالة الأحماض في النهايتين النتروجينية والكربوكسيلية بالتعاقب.

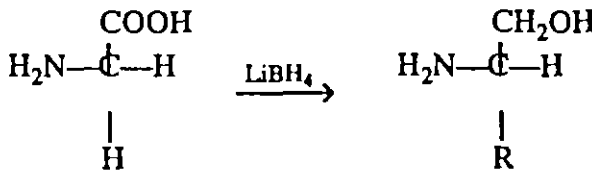
و - مع الإنزيمات الاندوببتيديز Endo peptidases

تساهم الإنزيمات بفصل الأحماض الامينية كل حسب موقعه :

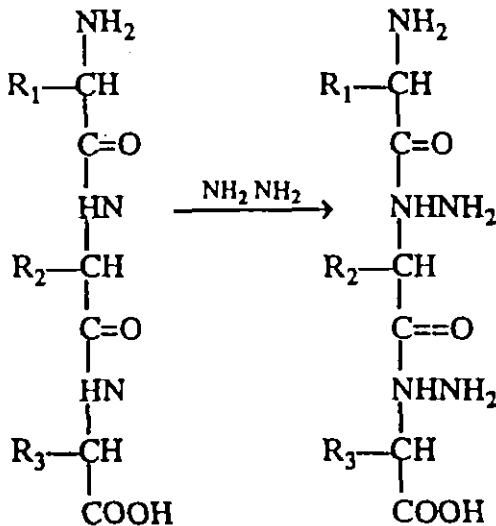


2 - تشخيص مكونات النهاية الكربونية للبتيدات

1 - من الممكن تحويل الحامض الاميني في النهاية الكربونية للبتيدات بوجود الليثيوم بورهيدرايد Lithium borohydride إلى الكحول الاميني عند التحلل المائي معتمدا على نوع الحامض الاميني الموجود في النهاية الكربونية. ومن الممكن تشخيص هذه المكونات بالطرق الكروماتوغرافية، أما المكونات الاولى الناتجة فتوجد بشكل أحماض امينية حرة.



ب - طريقة الهيدرزنة Hydrazinolysis



Aminoacyl hydrazide

الحامض الاميني في النهاية الكربونية

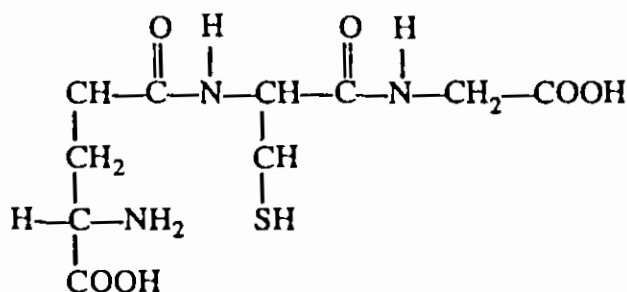
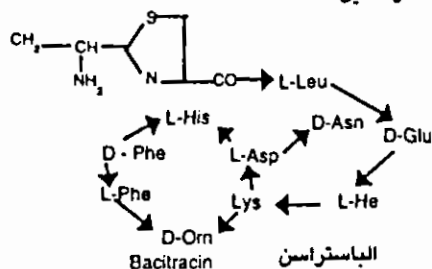
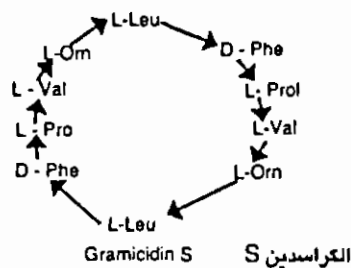
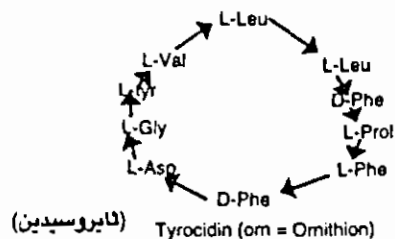
تحلل هذه الطريقة جميع الاواصر الببتيدية عدا الاحماض الامينية في النهاية الكربونية إلى الهيدرازيد ويظهر الحامض الأميني في النهاية الكربونية كحامض أميني حر ويمكن تشخيصه كروموتوغرافياً.

6 - 10 الببتيدات غير البروتينية :

بالإضافة إلى الببتيدات التي تستخلص من التحلل المائي للبروتينات هناك الكثير منها غير مشتقة من البروتينات بل توجد بصورة حرة تختلف عن الببتيدات البروتينية، فمثلاً هناك الكلوتاثيون "Glutathione" في خلايا الحيوانات التي تحتوي على حامض الكلوتاميك والذي يرتبط بأصرة ببتيدية غير طبيعية تشمل الكاما كاربوكسيل وليست الالف، أما الكارنوسين (Carnosine) فتحتوي على الأحماض الأمينية من نوع بيتا وتستخرج من العضلات، أما التايروسيدين A فتحتوي على حامض أميني من نوع D وكما هو معروف فالأحماض الأمينية من نوع D لا توجد في البروتينات.

وهناك الكثير من المضادات الحيوية Antibiotics التي توجد بشكل ببتيدي ومنها:

- 1 - الاميدومايسين .Amidomycin
- 2 - الافامايسين .Efamycin
- 3 - فاليوميسين .Valiomycin
- 4 - كراميسيدين .Gramicidin
- 5 - باستراسن .Bacitracin
- 6 - ثايروسيدين . Typrcodom A



Glutathione (γ - glutamyl - cysteinyl- glycine)

الكلوتاثيون

Arg- Pro- Pro- Gly- Phe- Ser- Pro- Phe- Arg

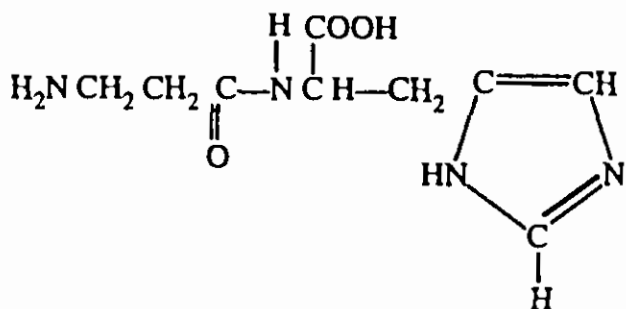
Bradykinin

البرادي كينين

Lys- Arg- Pro- Pro- Gly- Phe- Ser- Pro- Phe- Arg

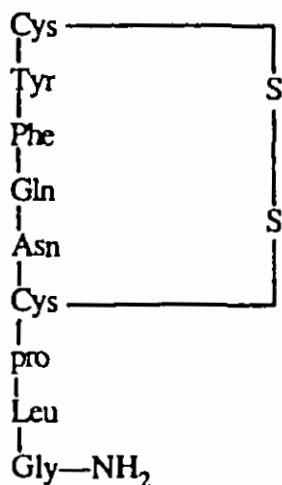
Kallidin

الكاليدين

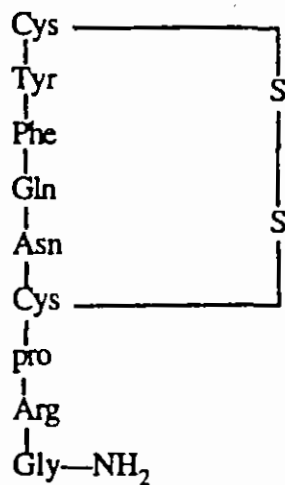


Carnosine (β-alanyl histidine)

الكارنوسين



الأكسيتوسين
Oxytocin

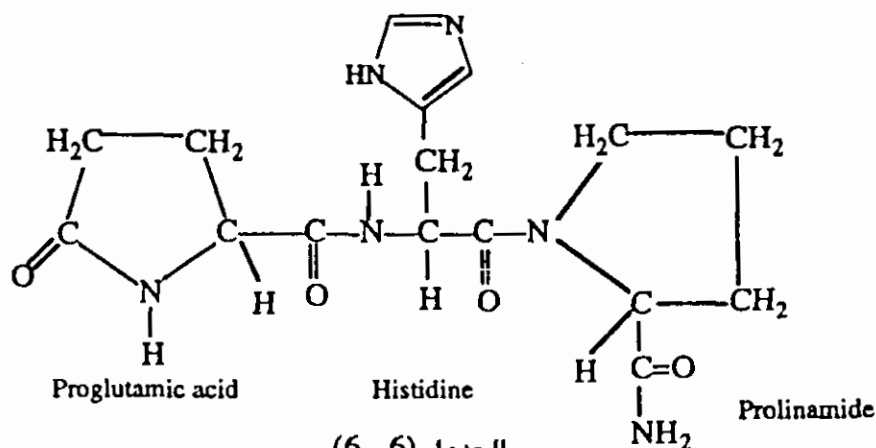


الفاسوبريسين
Vasopressin

ومن الببتيدات من تقوم بنشاط هرموني مثل عامل تحت المهاد (Hypothalamic) الذي يقوم بتحرير الهرمون النايروتروبك المدق Tyrotropich في الغدة النخامية والاكستوسن Oxytocin والفاسوبريسن Vasopressin

العامل المحرر للثايروتروبين Thyrotropin releasing factor

يتكون هذا العامل بواسطة غدة تحت المهاد Hypothalamus



الجدول (6 - 6)

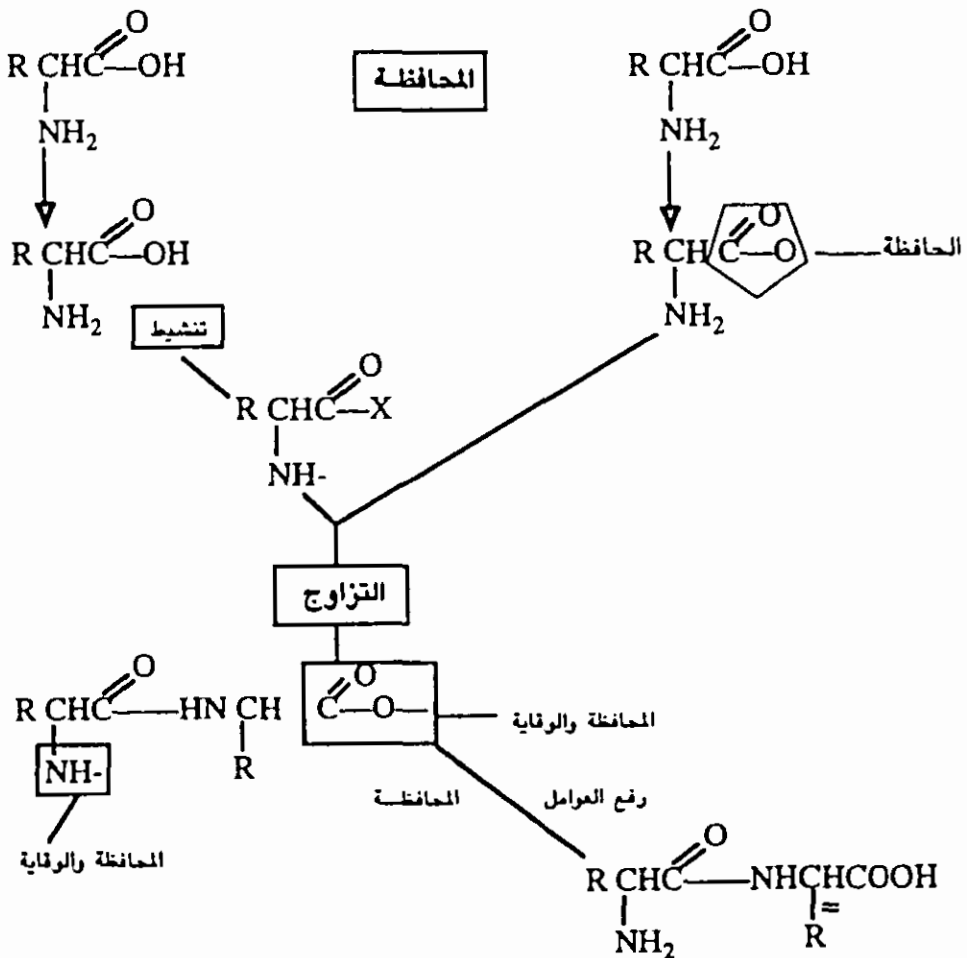
نوع وتركيب الببتيد وأهميته الحياتية

الببتيد	عدد جزيئات الحمض الأميني	الأهمية الحياتية
Glutathione (الكلونثايون)	3	عامل مختزل
Vasopressin	9	هرمون ميزان الماء
Oxytocin	9	ينشط تقلصات الرحم
Brady Kinin	9	عامل مهبط لضغط الدم
Gramicidin	10	مضاد حيوي
Bacitracin	12	
الهورمون المنشط للميلان		
Melanocyte Stimulating Hormone (NSH)	18	ينشط من تبديد الصبغات

6 - 11 طرق تكوين الببتيدات كيميائياً

تعتمد هذه الطرق على ارتباط مجموعة الكربوكسيل لأحد الأحماض الأمينية مع مجموعة الأمين للحمض الثاني ونظراً لوجود مجموعة أمين وكربوكسيل لكل حامض، لذا فهناك صعوبة تحديد المجاميع التي تتفاعل، وعليه يجب المحافظة على مجموعة منها حتى لا تدخل في التفاعلات حسب المخطط التالي :

المحافظة على مجموعة الأمين في النهاية النيتروجينية وكذلك مجموعة الكربوكسيل في النهاية الكربونية والمجاميع الأخرى الموجودة مثل الثايول وغيرها باستعمال المركبات التي ذكرت سابقاً :

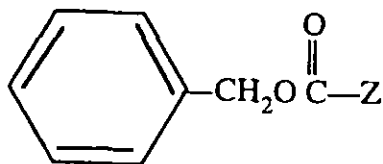


خطوات صنع الببتيدات كيميائياً

المركبات الوافية لمجموعة الأمين

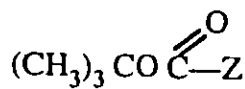


Carbobensylexyl (1)

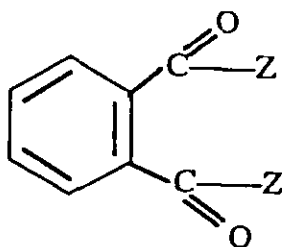


t-butyloxycarbonyl

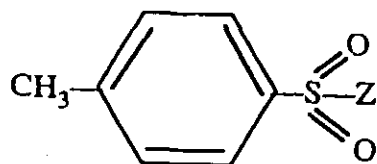
(2)



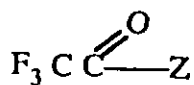
Phytolyl (3)

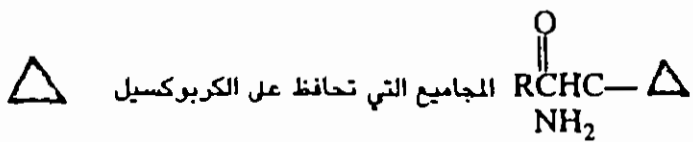


Tosyl (4)

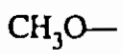


Trifluoroacetyl (5)

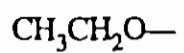




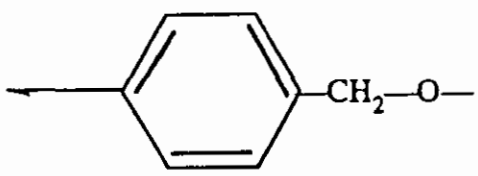
الاسترات



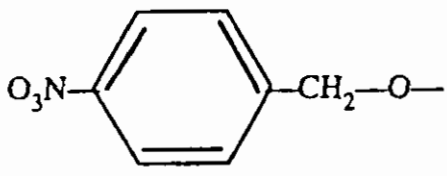
المثيل



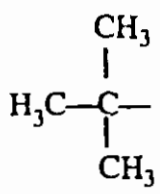
الاثيل



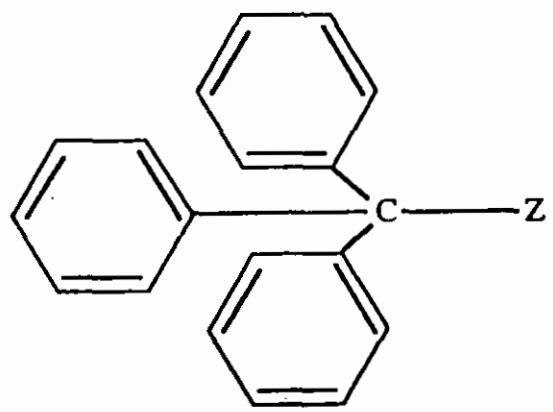
البنزيل

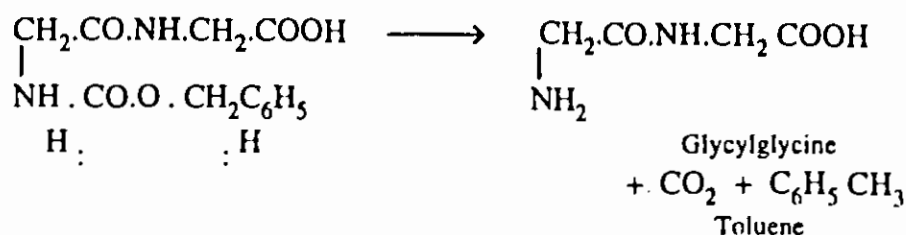


النيتروبنزيل

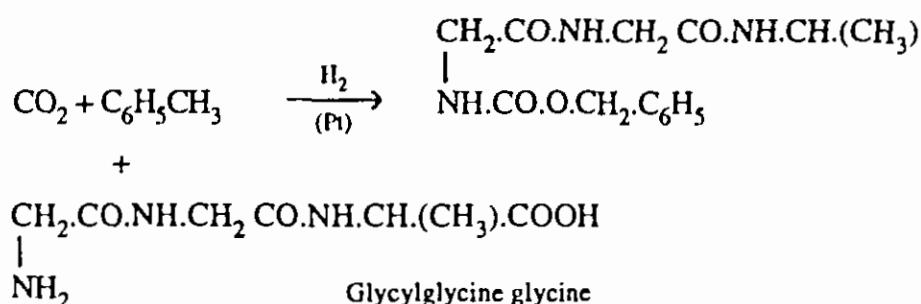
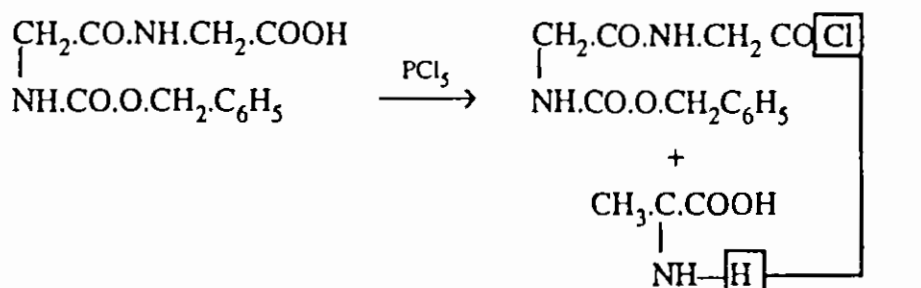


الترت بيوتيل





وإذا كان الغرض هو تكوين الببتيد الثلاثي فيضاف إلى (A) الهالوجين ويضاف إليه حمض أميني آخر.



المصادر

- (1) Lehninger Principles of Biochemistry worth Publishers, Inc, 1982
- (2) Text Book of Biochemistry by west and Todd.
- (3) Biochemical culculations 2 nd edition Irwin H. Segal 1976.
- (4) Text Book of Biochemistry with clinical correlations Thomas M. Devlin 1986.
- (5) Physical Biochemistry, applications to Biochemistry and Molecular Biology.
David Freifelder
- (6) Physical Biochemistry, Daved Freifelder W.H. Freeman and Co.
- (7) الكيمياء الحياتية / تأليف الدكتور رياض رشيد سليمان / الدكتور سامي عبد المهدي المظفر
1985.
- (8) Biochemistry, Geoffrey zubay, macdillan Publishing Company, Secend edition, 1988.

الفصل السابع
البروتينات

7 - 1 الأدوار الوظيفية للبروتينات

تقوم البروتينات بوظائف أساسية متنوعة في الكائنات الشدية، وتنقسم هذه الوظائف إلى مجموعتين :

أ - الوظائف الديناميكية

ب - الوظائف التركيبية

وتتضمن الوظائف الديناميكية للبروتينات : النقل، السيطرة الحياتية، التقلص والتحفيز للتفاعلات الحياتية، أو الوظائف التركيبية فتتمثل بالقالب البنائي للعظام والأنسجة الرابطة. من المجاميع البروتينية المهمة للبروتينات الديناميكية الإنزيمات، وكذلك الهيموغلوبين والمايوكلوين اللذان يقومان بوظيفة نقل الأوكسجين في الدم والفضلات بالتعاقب، كما يقوم الترانسفيرين بنقل الحديد في الدم وهناك بروتينات أخرى تقوم بنقل الهرمونات والأدوية والمركبات السمية، إضافة إلى ذلك تقوم البروتينات بوظائف حماية مثل الكلوبيلينات المناعية، والانتريفيرون ضد الالتهاب البكتيري والفيروسي، كما يقوم البروتين المسمى بالفابيون والذي يتكون عند الحاجة إليه بوقف النزيف الدموي عند حصول جرح النظام الوعائي.

هناك العديد من الهرمونات ذات طبيعة بروتينية مثل الانسولين، والثايروترين، والسوماتوتروين (هورمون النمو)، الهورمون اللوتيني والهورمون المنشط (Follicle stimulating hormone) كما أن هناك هورمونات عديدة تتصف بكونها نموذجاً بروتينياً ذا وزن جزيئي واطئ، أقل من 5000 وتسمى بالببتيدات ومنها، الادرينوكورتيكو تروين والهورمون المضاد للتبول والكاليستميون.

كما أن لبعض البروتينات صفات خاصة تجعلها تقوم بدور مهم في التقلص العضلي ومنها المايوسن والاكتن، وهناك بروتينات تقوم بوظائف السيطرة وتنظيم الجين ووظائفه من ناحيتي الاستنساخ والترجمة، ومنها البروتينات الهستونية المرتبطة بالـ د. ن. أ.

1 - التحفيز Catalysis

ويتضمن التفاعلات الكيميائية التي تحفز بواسطة الإنزيمات التي هي أكثر البروتينات خصوصية علماً بأن جميع التفاعلات الكيميائية للجزيئات الحياتية العضوية في الخلية تحفز بواسطة الإنزيمات. ويوجد في الوقت الحاضر أكثر من 2000 إنزيم مختلف، كل واحد منها يستطيع أن يحفز نوعاً متميزاً من التفاعل الكيميائي، وقد تم اكتشافها في مختلف أشكال الحياة.

2 - البروتينات الناقلة Transport proteins

تقوم البروتينات الناقلة في بلازما الدم بالارتباط وحمل الجزيئات أو الأيونات من عضو إلى آخر، كما يتم نقل المركبات الوسيطة بين الأعضاء والأنسجة.

أ - الهيموغلوبين ينقل الغازات : يرتبط الهيموغلوبين في خلايا الدم الحمراء بالأكسجين عندما يمر الدم خلال الرئتين ويحمله إلى الأنسجة المحيطة، حيث هناك يتحول الأكسجين ليقوم بأكسده المواد الغذائية لتوليد الطاقة.

ب - البروتينات الدهنية Lipo proteins : تحمل هذه البروتينات الدهون من الكبد إلى أعضاء أخرى مثل بيتا - 1 - ليبوبروتين Lipo protein - β .

ج - بروتينات أخرى :

1 - هناك بروتينات موجودة في الأغشية الخلوية تتكيف لكي ترتبط وتنقل الكلوكون، وكذلك الأحماض الأمينية، والمواد الغذائية الأخرى خلال الغشاء إلى داخل الخلية.

2 - كما أن هناك بروتينات كالتسايتوكرومات التي تنقل الإلكترونات والإنزيم البيرميز (permease) الذي ينقل المركبات الوسيطة، إضافة إلى البومين مصل الدم والمايوكلوبين.

3 - البروتينات الخازنة Storage proteins

تعتبر البروتينات المسماة بالغذائية من مكونات البذور للعديد من النباتات حيث تخزن هناك ويستفاد منها من أجل نمو الجنين النباتي، كما أن البومين البيض

(Ovalbumin) بروتين رئيس لبيض البيض، والكازين الموجود في الحليب هي أمثلة أخرى على البروتينات الغذائية، ويقوم البروتين المسمى بالفيرتين "Ferritin" الموجود في الأنسجة الحيوانية بخزن الحديد.

4 - البروتينات المتحركة والمتقلصة Contractile or Motile Proteins

لبعض البروتينات القدرة لكي تنقلص وتتغير شكلها حيث أن كل من الاكتين والمايوسن (Actin and Myosin) عبارة عن بروتينات خيطية تلعب دوراً في نظام النقل "Contractile system" للعضلات الهيكلية، وكذلك في الخلايا غير العضلية، إضافة إلى ذلك هناك بروتينات أخرى ضمن هذا الجزء مثل التيوبولين "Tubulin" والدينين "Dynein".

5 - البروتينات التركيبية Structural Proteins

هناك العديد من البروتينات التركيبية تخدم كخيط مساند (Supporting filament) أو سطوح لكي تعطي التراكيب البنائية الحيوية القوة والحماية. ومنها الكولاجين، وهو أحد أنواع البروتينات الليفية الذي يعتبر المكون الرئيسي للوتر والغضروف واللذان يعطيان قوة كبيرة جداً، كما يعتقد بأن الجلد عبارة عن بروتين نقي ويحتوي الرباط على الالاستن (elastin) البروتين الذي يستطيع أن يتمدد باتجاهين. يحتوي الشعر والأظافر والريش على نسبة كبيرة من الكيراتين وهو بروتين غير ذائب، اما المكون الرئيسي لالياف الحرير وشبكة العنكبوت فيتمثل بالبروتين الفايبروين "fibroin"، إضافة إلى ذلك هناك بروتينات تقوم بوظائف تركيبية ومنها الكلايكانات البروتينية "Proteoglycans".

6 - البروتينات الدافعة وآليات الدفاع عن الجسم :

يدافع العديد من البروتينات عن الكائنات الحسية ضد الغزو الذي يتم من قبل أنواع أخرى، كما تحمي الكائن الحي من الجروح عن طريق البروتينات الكلوبولينية المناعية (immunoglobulin) أو الأجسام المضادة - "antibodies" والتي هي عبارة عن بروتينات متخصصة تبني حياتها بواسطة اللمفوسايت. كما أن هناك الفيبرونوجين والثرومبين والتي هي بروتينات جلطة الدم التي تمنع فقدان الدم عند الجرح. كما

تظهر سموم الحية وذيفان البكتيريا والبروتينات البنائية السمية مثل الريسن "ricin" كمدافع من الناحية الوظيفية.

7 - البروتينات المنظمة

تساهم بعض البروتينات بتنظيم النشاط الوظيفي والخلوي ومنها الهرمونات كالانسولين الذي ينظم العمليات الحياتية للسكر والذي يسبب نقصانه مرض السكر، وكذلك هرمون النمو من الغدة النخامية وهرمونان جنب الغدة الدرقية التي تنظم نقل الفوسفات والكالسيوم، إضافة إلى ذلك تقوم البروتينات كمستلمات الغشاء الخلوي "Cell membrane receptors".

8 - البروتينات الأخرى

أ - نقل الاستجابة العصبية عن طريق بعض البروتينات التي تتصرف كناقلات وأجهزة للإثارة.

ب - بعض البروتينات المسماة بالمونيلن Monellin الموجودة في النباتات الأفريقية لها طعم حلو والتي تتصف بكونها غير دهنية وليست سمية.

التحليلات الكيميائية للحياتية للبروتينات :

تركز التحليلات الكيميائية للحياتية للبروتينات في المختبرات الكيميائية السريرية على بعض أنواع البروتينات الذائبة في :

أ - مصل الدم، ب - البول، ج - سائل النخاع الشوكي.

بروتينات البلازما : تتراوح كمية البروتين الكلية في بلازما دم الأشخاص الطبيعية 15.6 - 20 ملي مكافئ/ لتر تقريباً (6 - 8 غم/100سم³)، وتقسم بروتينات البلازما إلى جزئين رئيسيين وجزء ثالث أقل تركيزاً .

أ - الزلال "الالبومين" (4 - 5.7 غم/100سم³) في الحالة الطبيعية.

ب - الكلوبيلين (1.5 - 3 غم / 100 سم³) في الحالة الطبيعية.

ج - الفايبروجين (0.1 - 0.5 غم/سم³) في الحالة الطبيعية.

بروتينات مصل الدم : يمكن تقسيم هذه البروتينات إلى :

1 - البروتين الكلي : 1 - الالبومين .

2 - الكلوبيلين :

(أ) الفا 1 كلوبيلين

(ب) الفا 2 كلوبيلين

(ج) بيتا كلوبيلين

(د) كاما كلوبيلين ($I_gA, I_gM, I_gG, I_gD, I_gE$)

الأهمية السريرية للبروتينات - الحالات التي ترتفع فيها البروتينات :

1 - الانكاز (الجفاف) .

2 - الأمراض السرطانية (الورم النخاعي المضاعف).

الحالات التي ينخفض فيها مستوى البروتينات :

1 - امراض الكلية - "التهاب الكلية المتزامن" .

2 - حالات الحروق .

3 - حالات النزف الدموي الشديد.

4 - في بعض الأمراض المعوية التي يتعطل فيها الامتصاص :

الالبومين :

1 - القيمة الطبيعية (3.5 - 5.0 غم / 100 سم³) من مصل الدم.

ب - ينخفض في 1 - مرض تليف الكبد ، 2 - التهاب الكلية المتزامن.

الفا 1 كلوبيلين :

1 - القيمة الطبيعية (17% - 33%) .

ب - يزداد في التفاعل المحدد.

7 - 2 تقسيم البروتينات

يمكن تقسيم البروتينات اعتماداً على قابلية الذوبان والتخثر والترسيب وشكلها العام ونواتج التحلل المائي إلى :

Simple proteins	أ - البروتينات البسيطة
Conjugated proteins	ب - البروتينات المرتبطة
Derived proteins	ج - البروتينات المشتقة

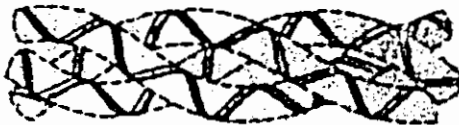
البروتينات البسيطة :

تتكون نتيجة التحلل المائي أحماضاً أمينية من نوع ألفا وتقسم إلى :

1 - البروتينات الليفية Fibrous proteins

تظهر البروتينات بشكل ألياف لا تذوب في الماء والأحماض والقواعد والكحولات ولها وزن جزيئي مرتفع تعمل بشكل دعامة أو هيكل للجسم ولها قابلية مطاطية، ومن الأمثلة عليها الكولاجين "Collagens" والالاستين "elastins" الكيراتين (بروتين الشعر والصوف) إضافة إلى ذلك يعتبر البروتين الفايبرن "Fibrin" الذي يتكون عند تجلط الدم أحد البروتينات الليفية.

الكولاجين : يوجد الكولاجين في الأنسجة الضامة والرابطة في العظام والجلود والأوتار العضلية ويعتبر رئيسياً في الأنسجة الرابطة والجلد والعظام ويتحول إلى مادة جلاتينية سهلة الهضم عند غليانه في الماء والحامض المخفف أو القاعدة. والكولاجين خالي من التايروسين ويحتوي على نسبة ضئيلة من حامض السستين والسستيان ولا يحتوي على التربتوفانات بل على نسبة كبيرة من البرولين (25%) و (25%) من الكلايسين أما الهيدروكي برولين فنسبته مرتفعة.



(الكولاجين)

ويتم تسلسل الأحماض الأمينية وفق ترتيب خاص يكون فيه الحامض الأميني الكلايسين موجود في كل موقع ثالث من هذه الأحماض، كما إن الحلزون الثلاثي (Triple helix) في للسكولامن مترابطة بواسطة الأواصر الهيدروجينية بين البرولين والهيدروكسي برولين في سلاسل منفصلة.

والكبراتين الفا يعطي بالتحليل المائي الأحماض الأمينية الهستدين Lysine (الارجنين) Arginine بنسب 1 : 4 : 12 ، بينما الكبراتين بيتا لا تعطي هذه النسبة.

2 - البروتينات المشتقة

هي البروتينات التي تتكون نتيجة تأثير بعض العوامل الطبيعية أو الكيميائية على البروتينات وتغير من تركيبها الطبيعي ولكنها تحتفظ بخواصها العامة المميزة، ومن الأمثلة على هذا النوع زلال البيض المترسب بتأثير الحرارة. ويطلق على البروتينات المتحللة بالإنزيمات مثل بروتين ميتا "Metaprot"، وبروتيوز "Protease"، والبيتون "Pepton"، بالبروتينات المشتقة أيضاً.

■ **بروتينات الميتا Metaproteins** : عديمة الذوبان في الماء والأحماض المعدنية المركزة أو محاليل الأملاح المعادلة، ولكنها تذوب في الأحماض المعدنية أو القلويات المخففة.

■ **البيتونات Peptones** : تذوب هذه المركبات في الماء ولا تتكتل في الحرارة ولا ترسب في الأملاح بل في حامض التانك وخلات الرصاص .

■ **البروتيوزات Proteoses** : وهو النوع الذي يذوب في الماء ولا يتجلط بالحرارة وترسب بالتشبع النصفى بكبريتات الأمونيوم وحامض النتريك المركز يسمى بـ (البروتيوز الثانوية) Secondary proteoses أما الأولية Puimary proteoses فهي تذوب في الماء، أيضاً ولا تتجلط بالحرارة وترسب بالتشبع الكامل لكبريتات الأمونيوم.

3 - البروتينات المرتبطة Conjugated Proteins

ويمكن تسميتها المركبة أو المعشقة بارتباطها مع المركبات غير البروتينية، وقد تم

تسميتها استناداً إلى نوع المركبات غير البروتينية وحسب المجاميع التالية :

أ - البروتينات النووية Nucleo Proteins

وتعتبر من أهم المركبات التي تدخل في تركيب النواة الحيوانية والنباتية والأحياء الأخرى وتتكون من اتحاد بروتين بسيط مع حامض نووي، البروتين البسيط لهذه المجموعة هو (الهستون، البروتامين).

ب - البروتينات الملونة Chromoproteins

ترتبط البروتينات البسيطة مع مركبات ملونة تحتوي على عنصر أحد المعادن الثقيلة مثل البورفورين Prophrin، ويمكن تقسيم البروتينات هذه استناداً إلى ما تحتويه من المعادن. وترتبط المجاميع المرتبطة للبروتينات الملونة مثل مجاميع الهيم، الهيموغلوبين، والسايتركرومات إلى الجزء الببتيدي المتعدد .

(1) البروتينات التي تحتوي على الحديد مثل هيموغلوبين الدم ولونه أحمر، ويتكون من بروتين بسيط (الهستون) يرتبط مع مادة حمراء (الهيم)، وهناك الكلوروفيل الذي يحتوي على المغنسيوم والسيرولابلارمن الذي يحتوي على عنصر النحاس وهو ذو لون أزرق، وتقوم هذه البروتينات بنفس عمل الهيموغلوبين من حيث التنفس في دم الزواحف. وهناك امثلة أخرى مثل الفيريتين Ferritin والسايتركروم Cytochrome ... الخ.

(2) بروتينات لا تحتوي على المعادن، ومن أمثلتها البارزة هي البروتينات التي تحتوي على صبغة الميلاتين الموجودة في الشعر، وكذلك البروتينات التي تساهم في عمل الشبكية والمسماة بالأرجوان البصري.

ج - البروتينات الفوسفاتية Phospho proteins

ترتبط البروتينات البسيطة مع حامض الفوسفوريك بشكل أستر عن طريق الثرونين (Threonine) والسيرين Serine، ومن الامثلة على هذه المجموعة البروتينية الكازين "Casein" الموجودة في الحليب والفايثلين "Vitellin" في صفار البيض. ومن صفاتها :

(1) حامضية.

(2) مصدر للجسم بالنسبة للفوسفور.

(3) لا تذوب في الماء أو محاليل الأملاح أو الأحماض المخففة، وترسب بواسطة التشبع الكامل بكبريتات المغنيسيوم.

د - البروتينات الكربوهيدراتية (glykys) Glycoproteins

وتعني الحلو (sweet) وهي مشتقة من الكلمة الإغريقية. وهي بروتينات حيوانية مرتبطة مع السكريات المتعددة مثل الهيبارين Heparin الذي يوجد في دم الثدييات والموسن Mucin الذي يتكون جزئه السكري من وحدات سكرات أمينية مع وحدات سكرات مختلفة مثل حمض اليورونك Uroninc، كما يوجد في بعض الأحيان كل الكلوكون Glucose المانوز Mannose، والكلوكوزامين Glucosamine، تعطي هذه البروتينات كسفي بايوريث Biuret، ومولش Molisch، الأول للبروتينات والثاني للمواد الكربوهيدراتية.

ومن أنواعها :

أ - الميوسن Mucin الموجود في اللعاب وفي الجسم الزجاجي للعين "Vitreous humor" ويفرز من قبل الغدد اللعابية والمخاطية في القناة الهضمية، ويذوب في الماء وفي محاليل القلويات المختلفة.

ب - الميكويدات Mucoids أقل لزوجة من الميوسن Mucin، وتتركز في الغضاريف والاربطة العضلية Tendons والعظام والأنسجة الهاضمة، وتقوم بتدعيم الأنسجة وحمايتها تذوب في الماء والأحماض المختلفة والقلويات.

ج - البروتينات المهمة الموجودة في بلازما الدم وعدد كبير من الإنزيمات والهورمونات.

هـ - البروتينات الدهنية : وتوجد هذه البروتينات في أنسجة الحيوانات وفي بلازما الدم وأغلبها مكون لجدار الخلايا، وكذلك في صفار البيض مثل الفاييتين الدهني Lipo Vitelline، وتتكون نتيجة اتحاد البروتينات مع الدهون. ويمكن تقسيمها إلى أنواع متعددة اعتماداً على ما تحتويه من مادة دهنية.

جدول (7 - 1)

انواع البروتينات المرتبطة مع اجزاء غير بروتينية

البروتين	الجزء اللابروتيني	البروتين
البروتين	المجموعة الفوسفورية	البروتين الفوسفاتي
كازين في الحليب		Phospho protein
كاما - كلوبين / الدم	الكربوهيدرات	البروتين المخاطي
		Muco, Glyco protein
الفيرتين - الحديد	المعادن	البروتينات المعدنية
		Metalloproteins
	الليسيثين، الكيفالين	البروتينات الدهنية
		Lipoproteins
	الاحماض الدهنية، الاحماض النووية	البروتينات النووية
		Nucleoproteins
السكسينت ديهائده - جينيز	النكليوتايدات الفلافينية	البروتينات الفلافينية
		Flavoproteins
الهيموغلوبين	الهيم (اليورفيرن الحديد)	البروتينات الهيمية
		Hemoproteins

ويمكن تقسيم البروتينات استناداً إلى قيمتها الحيوية إلى :

أ - بروتينات ذات قيمة حيوية عالية : وهي التي تزود الجسم بجميع ما يحتاجه من أحماض أمينية أساسية، وإذا لم يحصل الجسم على هذه الأحماض الأمينية الضرورية في الغذاء، فإنه لا يمكن تعويضها بتناول كميات اضافية من الأحماض الأمينية غير الأساسية. ومن الأمثلة على هذا النوع من البروتينات : الحليب واللحم والبيض.

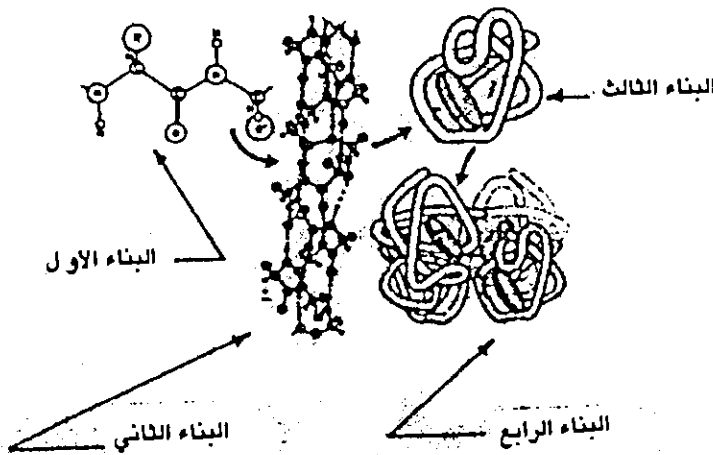
ب - بروتينات ذات قيمة حيوية منخفضة .

7 - 3 التركيب البنائي البروتيني Proteins of low Biological value

- (1) عدد ونوع الاحماض الامينية المكونة والموجودة في سلاسلها الببتيدية.
- (2) تتابع الاحماض الامينية في كل سلسلة ببتيدية.
- (3) التوزيع الفضائي للمجموعات المختلفة والذرات في السلسلة الببتيدية.
- (4) الجسم الثلاثي والابعاد الجزيئية للبروتين.
- (5) الشكل العام للجزيئة البروتينية.
- (6) تكوين عدد من الوحدات ذات استقلال نشاطي محدود.
- (7) تجميع جزيئات الوحدة البروتينية مع وحدات أخرى لتكوين مجموعات ذات وزن جزيئي عال.
- (8) ارتباط البروتينات مع مواد غير بروتينية.

7 - 3 - 1 مستويات تركيب البروتينات Levels protein structure

للبروتينات مستويات بنائية أربعة، تنظم بأشكال متفاوتة تحددها الصفات الفيزيائية للبروتينات، وهذه الأنواع المختلفة للمستويات يطلق على كل واحد منها : البناء (الشكل 7 - 1) .



الشكل (7 - 1) مستويات التنظيم البنائي للبروتين

Primary structure	١ - البناء الأولي
Secondary structure	ب - البناء الثاني
Tertiary structure	ج - البناء الثالث
Quaternary structure	د - البناء الرابع

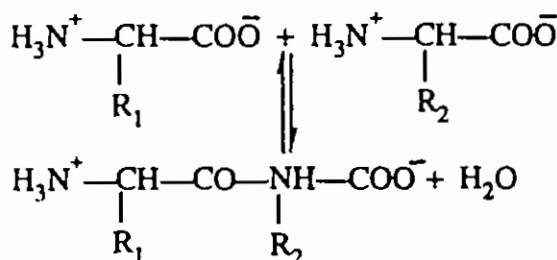
١ - البناء الأولي Primary structure

ويتحدد هذا البناء بنوع وعدد الأحماض الأمينية وكذلك بتسلسل هذه الأحماض في السلاسل الببتيدية كما إن دراسة الآصرة الببتيدية تدخل ضمن دراسة هذا البناء . يمكن توضيح السلسلة الببتيدية المتعددة بشكلها الممتد كاملاً مع أبعادها الكاملة، فالمسافة التي قدرها 7.23 أنغستروم تعني المسافة المتكررة بين السلسلة الجانبية (R) والتي تليها بنفس الاتجاه.

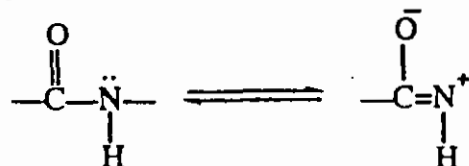
7-3-2 طبيعة الآصرة الببتيدية Nature of peptide bond

١ - تتكون الآصرة الببتيدية من مجموعة الكربوكسيل الفا لحامض أميني والمجموعة الأمينية الفا للحامض الأميني الثاني.

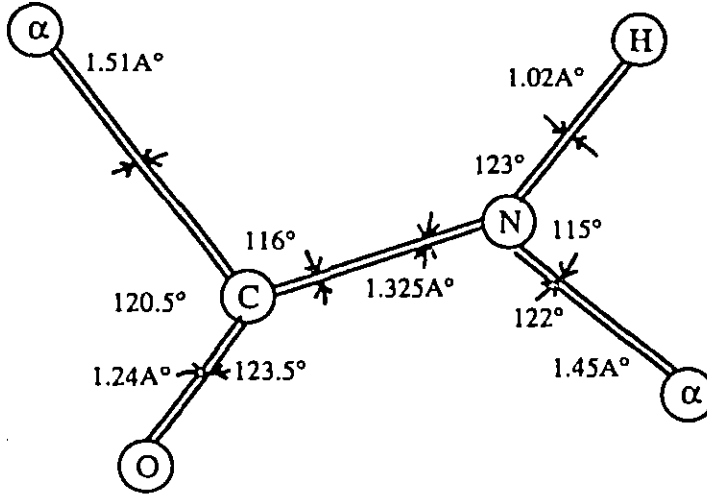
٢ - يقع توازن التفاعل بصورة كاملة إلى جهة اليسار ويتطلب عندئذ طاقة للبناء التكويني للببتيدات المتعددة :



٣ - تتصف الرابطة الببتيدية $\text{CO}-\text{NH}$ بكونها تعادل 40% من الآصرة المزدوجة، أي آصرة جزئية تتبع نظام الرورنانانس "Resonance system" وفق التصور التالي :



4 - نظرا لكون الأصرة الببتيدية جزئية فتتكون عندئذ مجموعة الأصرة الببتيدية مستوية (Planar)، وتستطيع ان تظهر بشكلين السز والترانس، والاخير أكثرها وجوداً في البروتينات لقلة الإعاقه الفراغية التي تحدث بسبب مجاميع R الكبيرة :



5 - إن حرية الحركة الدورانية حول الأصرة نفسها معدومة مما يجعل الأصرة نفسها مستوية، ويحدث الدوران فقط عند ذرة الكربون الفا (C α) والتي تربط مجموعتين ببتيديتين مما يجعل الأصرة الببتيدية صلبة.

7-3-3 الخطوات المستعملة لقياس التركيب الأولي للبروتينات :

(أ) محتوى الأحماض الأمينية ويتم بالعمليات التالية:

- التحلل المائي الكامل بالحمض.
- التجزئة الكروماتوغرافية للمركبات الناتجة من التحلل.
- التحليل الكمي للأحماض الأمينية.

(ب) قياس الوزن الجزيئي :

- من الأحماض الأمينية المكونة للبروتينات.
- الطرق الفيزيائية.

(ج) عدد وطول السلاسل الببتيدية القصيرة الناتجة من التحلل المائي بالإنزيمات.

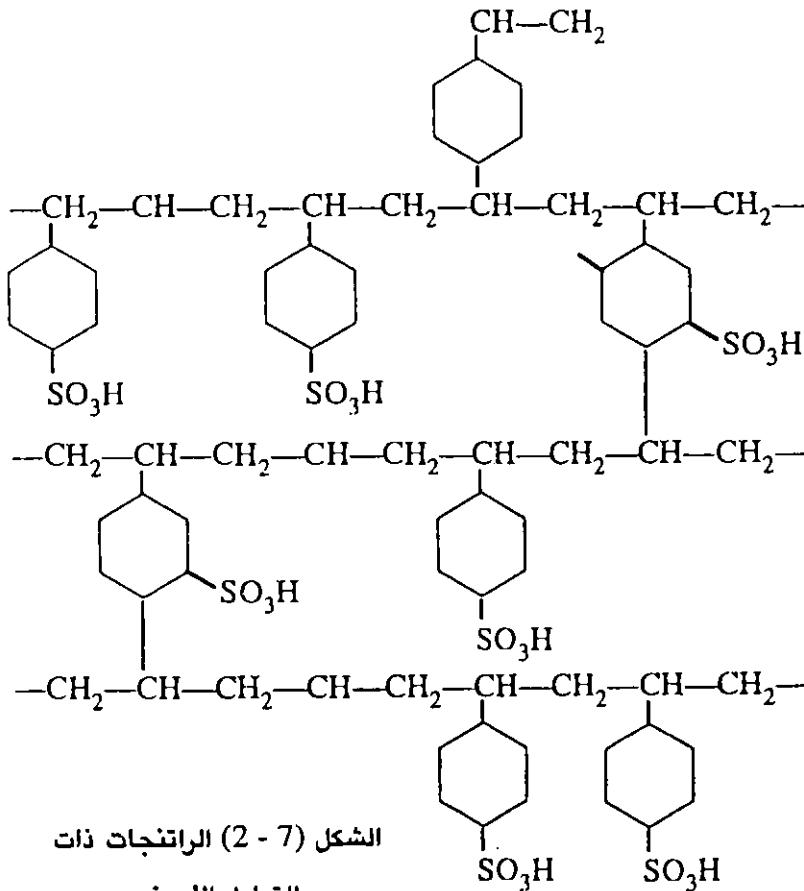
(د) موضع الأصرة الكبريتية .

(1) محتوى الأحماض الأمينية Amino Acid Composition

لقياس محتوى الأحماض الأمينية في البروتينات يجب القيام بالتحلل المائي لهذه البروتينات، بعدها يتم تحليل النواتج المتكونة من هذا التحلل بطرق مختلفة مثل الكروماتوغرافيا وغيرها .

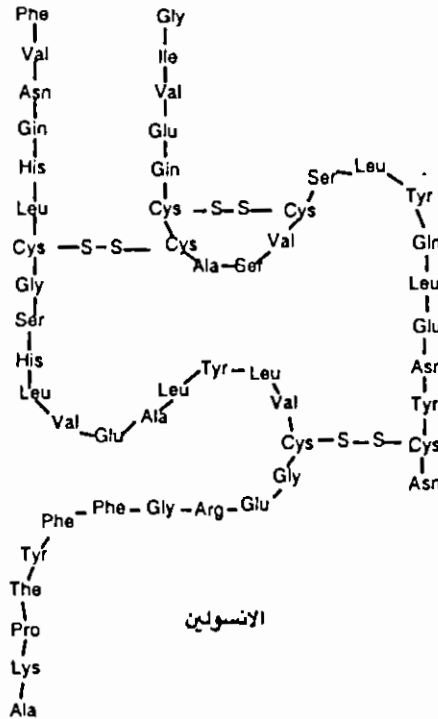
1 - التحليلات الكروماتوغرافية : تستعمل الراتنجات من النوع الأيوني المتبادل الموجب لفصل الأحماض الأمينية، وهي مشتقة من المركب الستايرين المتعدد Polystyrene .

كما تستعمل الراتنجات ذات التبادل الأيوني السالب والتي تحضر بإضافة مجاميع مثل كلورايد CH_2CL إلى حلقة البنزين الموجودة في السلسلة المتشعبة من الستايرين، بعدها يعامل الناتج مع الأمينات المختلفة :



(2) الطرق الكيميائية Chemical methods

وهي من الطرق القديمة التي تعتمد على استخلاص الأحماض الأمينية ومشتقاتها معتمدة على تفاعلها مع بعض المواد الكيميائية الخاصة (والتي ذكرت سابقاً في حقل التفاعلات الكيميائية للأحماض الأمينية).



مثال لقياس التركيب البنائي الأولي

الانسولين :

وهو أول بروتين عرف تركيبه البنائي الأولي بواسطة العالم Sanger وله وزن جزيئي قدره 6000.

تطبيق طريقة سانجر Sanger

أولاً : تشخيص النهاية النتروجينية : توجد نهايتان، وقد تم استخلاص 2 من الأحماض الأمينية في النهاية النتروجينية وهما : الكلايسين، والفينيل الانين.

ثانياً : تحليل النهاية الكربونية : وجد هناك حامضان أمينيان : الاسباراجين والالانين في هذه النهاية.

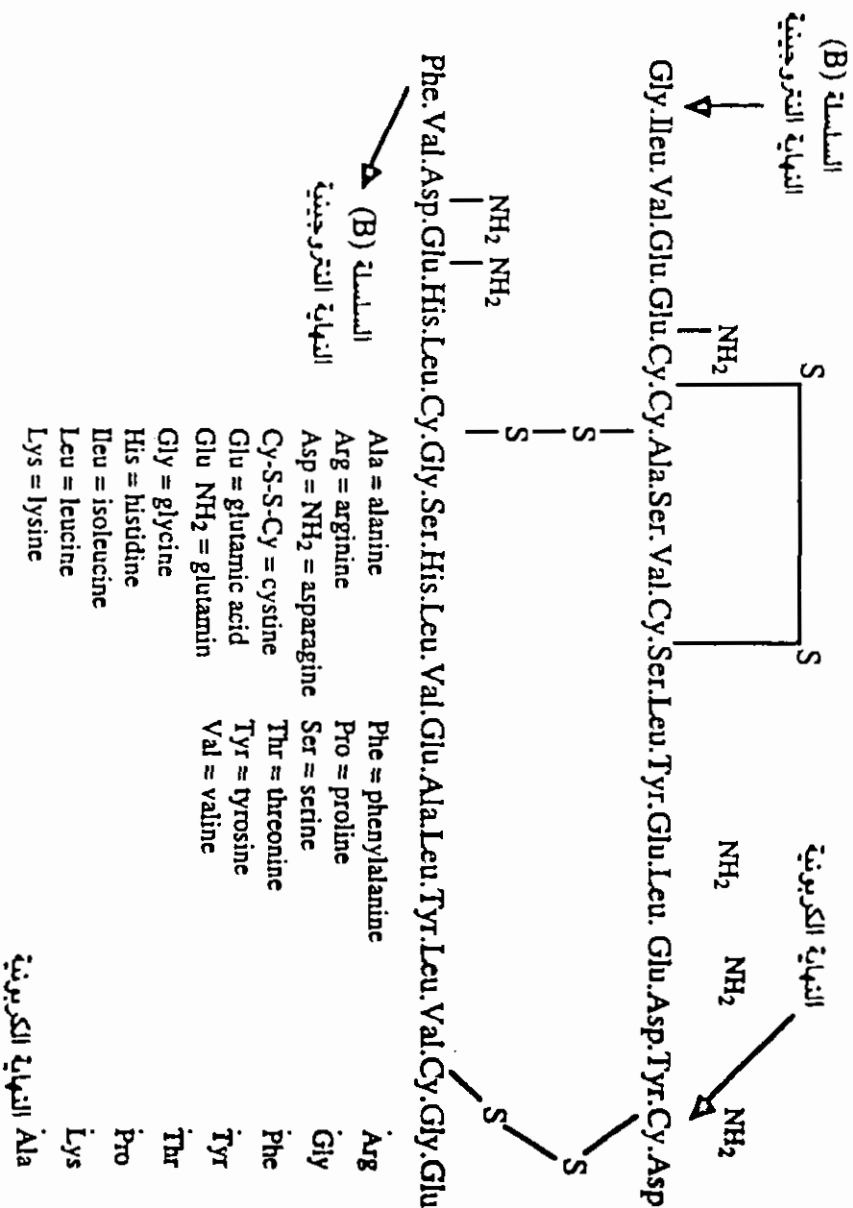
ثالثاً : تحليل الأواصر السيستينية (ثنائي الكبريتيد) : تحتوي جزيئة الانسولين على أواصر سيستينية، فعند معاملة الانسولين مع حامض البيرفورميك يتكون 2 من الببتيدات المتعددة المحورة A و B .

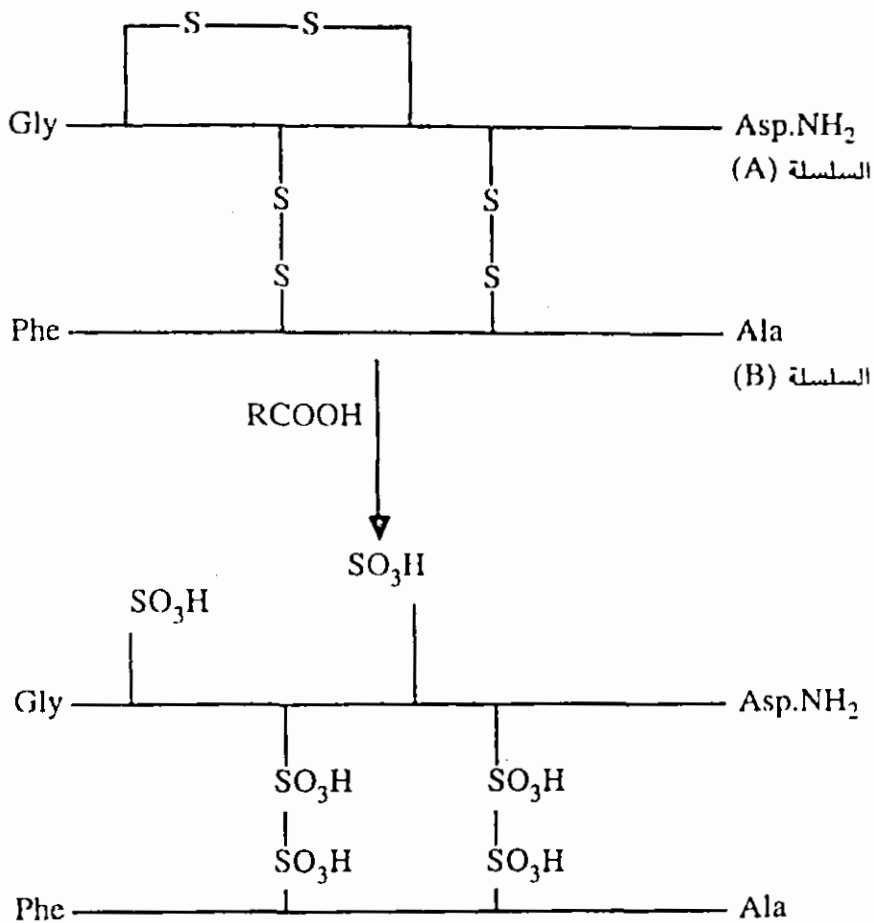
رابعاً : تحليل ترتيب الأحماض في الببتيدات المتعددة التي تم فصلها في ثالثاً. وجد أن للسلسلة A نهايتان نتروجينية فيها حامض الكلايسين، ونهاية كربونية تقع عليها الاسباراجين، بينما في السلسلة B نهايتان نتروجينية يقع عليها لفينيل الانين، وكربونية تحتوي على الالانين. كما تحتوي السلسلة A الموجودة على 4 مكونات من حامض سيستيك "Cysteic" بينما B على 2 من مكونات حامض سيستيك

ويمكن اقتراح التركيب البنائي الأولي التمهيدي التالي للانسولين :

الشكل (7 - 3)

التركيب البنائي الأولي للإنسولين البشري





مثال على التسلسل :

يمكن تحديد تسلسل الأحماض الأمينية في السلسلة الببتيدية المتعددة بطرق مختارة كيميائية وإنزيمية تستطيع أن تشق البروتين، بعدها تفصل الأحماض الأمينية وتثبت تسلسل هذه الأحماض للمقاطع الببتيدية، كما إن تسلسل الأحماض الكلية يثبت بواسطة تراكم (Overlapping) المناطق المتشابهة لكل مقطع ويمكن توضيح ذلك وفق الطريقة التالية:

للبيبتيد الأصلي هو الـ met- trp- ser- pro ، كما إن الحامض الأميني الذي يتبع المشيويين يجب أن يكون الفينيل الانين، لذا فإن التسلسل النهائي هو phe-met-trp-ser- pro .

يشق التربسين الجانب الكاربوكسيلي للايسين والارجينين على هذا الاساس وإن الحامض الامين الثاني الذي يوفر مجموعة الامين ليس ببرولين، ونظراً لأن الالانين في النهاية النتروجينية، لذا يبدأ التسلسل ويكون ala- arg- ser- lys وإن التسلسل العام يكون كما في الصفحة .

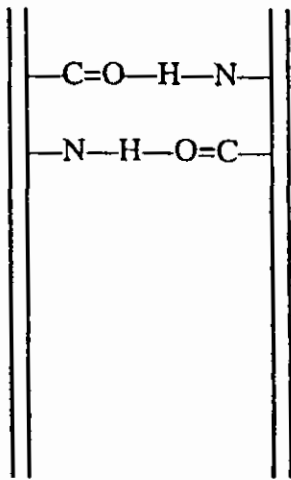
7 - 3 - 4 البناء الثاني

وهو المستوى الذي يتعلق بوضعية التركيب التكويني الوضعية (Conformation) للسلاسل الببتيدية وبصورة أدق يمثل التقاف هذه السلاسل مع بعضها بشكل حلزوني والآخر يتخذ ثلاثة أشكال :

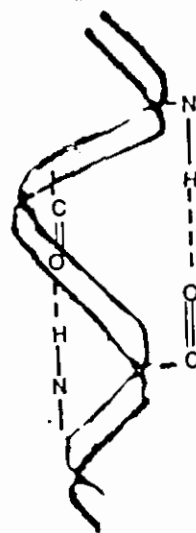
1 - الحلزون الفا α -Helix : يكون هذا النوع نتيجة التقافات حلزونية تلتف السلاسل الببتيدية على طول بعضها.

ب - الشكل بيتا الحلزوني β -Helix : تربط السلاسل الببتيدية دون التقاف مكونة حلزوناً عن طريق روابط ثانوية متعددة كالتي في بروتينات الحرير الطبيعي.

ج - السطح المنطوي Pleated sheet : وتوضع في هذا المستوى من البناء معالم الوضعية ذات الأبعاد الثلاثية والتي تشمل الاواصر المختلفة التي تساهم بالتقاف الببتيدات على بعضها ومنها ما يلي :



(1)



الحلزون الفا The alpha Helix

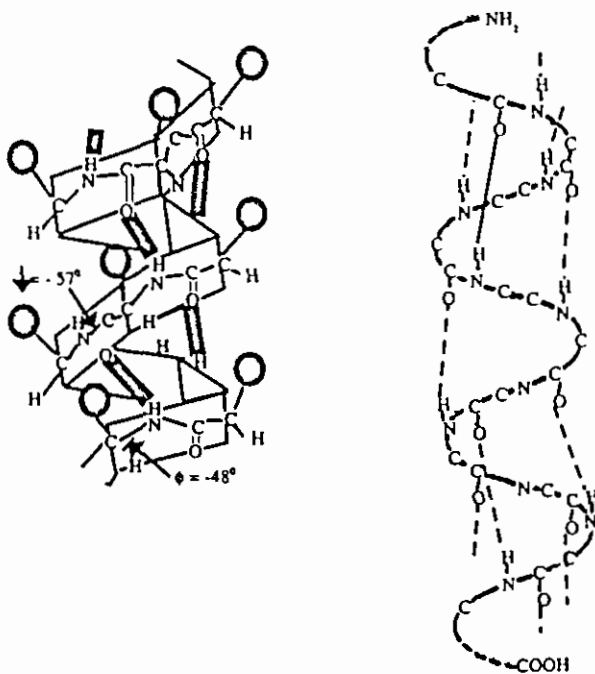
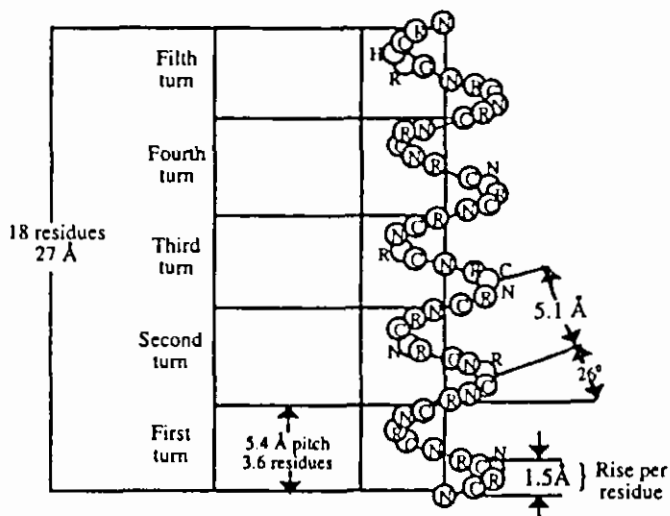
من أكثر الحلزونات البنائية انتشاراً في البروتينات، وهو أول ما تم دراسته بصورة مستقبة من خلال الجهود التي بذلها بولنك وهو معروف بالحلزون ذي 3.6 حامض أميني بالدورة الواحدة ودرجة تقدر بـ 1.5 (Pitch) لكل حامض أميني كما أن الجامع R للأحماض الأمينية تتجه عن محور الحلزون. ويثبت الحلزون جزئياً بواسطة الأواصر الهيدروجينية لمجموعة الأمين الفا من الحامض الأميني وذرة الهيدروجين لمجموعة الأمين الفا من الحامض الأميني الذي على بعد أربعة أحماض أمينية. وإن الأواصر الهيدروجينية الجسرية من الأوكسجينات الكربونيلية والهيدروجينات الأمينية في نهايات 13 ذرة متصلة تساهمية في الببتيد المتعدد.

7-4 الصفات الفيزيائية والكيميائية للبروتينات

- (1) الطعم Taste : للبروتينات المحللة مائياً Hydrolyzed proteins طعم مر، بينما لا طعم للنقية منها.
- (2) الرائحة Cdor : ليس للبروتينات النقية رائحة بينما تتضح حين تسخينها معطية رائحة الشعر أو الريش المحروق.
- (3) الوزن الجزيئي : البروتينات مركبات ذات أوزان جزيئية عالية تتصف بعدم نفاذها خلال الأغشية المنفذة وتكون محاليل غروية.
- (4) الصفات الطيفية

طرق تقدير الأوزان الجزيئية للبروتينات :

هناك طرق متعددة لتقدير هذه الأوزان بالاعتماد على الصفات الفيزيائية لها. إن معظم الطرق لا تقدر الوزن الحقيقي بل تقدر عددها الإوحدات التي توجد في أصغر صورة ممكنة من المادة في المحلول.



الشكل (4 - 7)

طرق مختلفة لتوضيح الحلزون الغا.

Biochemical calculation, Segal عن

الملاح الرئيسية للحلزون (الفا) النموذجي :

1 - يلاحظ من الشكل (7 - 4) :

1 - وجود 3,6 مكونات في كل التواء (Turn) ، وتظهر جميع السلاسل الجانبية مبعثرة عن الحلزون .

ب - يبلغ طول الانحناء 5.4 انكستروم (Å) أو 1.5 انكستروم لكل مكون حمضي.

ج - يبلغ قطر الحلزون (الفا) 6 انكستروم مع عدم احتساب السلاسل الجانبية.

د - ان ذرة أوكسجين في كل مجموعة كاربونية في الأصرة البيبتيدية ترتبط بأصرة هيدروجينية على مجموعة N—H التي تبعد بمقدار (4) مكونات حمضية عنها وتساهم هذه الأواصر الهيدروجينية في استقرار الشكل الحلزوني.

نموذج الحلزون الفا :

1 - الأواصر الهيدروجينية بين NH و O=C تتضمن ثلاث وحدات، حيث إن المسافة N-----O = 2.8 انكستروم.

2 - الحلزون يعني الاتجاه.

3 - جميع الأحماض الأمينية من النوع —L.

4 - الأصرة البيبتيدية في مستوى واحد، والمسافة بين C—N = 1.32 انكستروم.

5 - يحدث الالتفاف على Cα فقط.

6 - السلاسل الجانبية وهيدروجين Cα تعرض خارج محور الحلزون.

7 - إن جميع الأواصر الهيدروجينية تكون موازية إلى المحور الحلزوني.

8 - التركيب البنائي قضيبى الشكل وصلب .

التركييب البنائية ذات السطح المنطوى المثينة بيتا β-pleated sheet

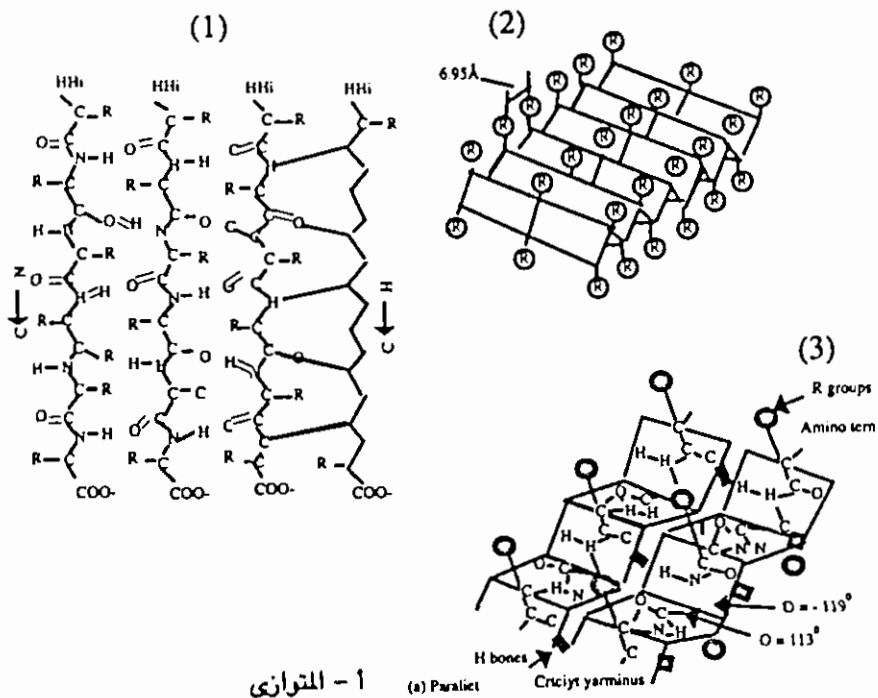
تتكون هذه التراكيب بواسطة الأواصر الهيدروجينية بين السلاسل البيبتيدية المتعددة أو مناطق على نفس السلسلة، فالأواصر الهيدروجينية بين الحزمات تكون عمودية على المحور الطويل للسلاسل البيبتيدية المتعددة.

تكون السلاسل البيبتيدية المتعددة المتقاربة ضد التوازي "antiparallel" وتتجه

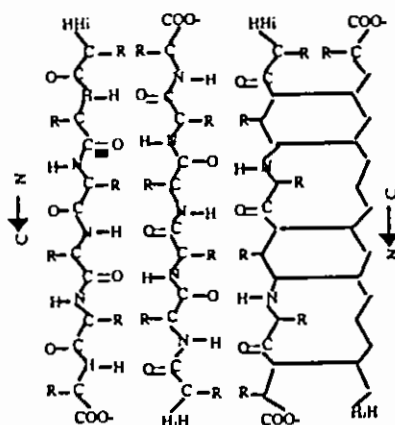
باتجاهات معاكسه بالنسبة الى النهايات النتروجينية والكربونية ومع هذا نلاحظ وجود بعض التراكيب البنائية ذات السطح المنطوي بيتا في المناطق الداخلية للبروتينات الكروية التي تحتوي على سلاسل بيتيدية متعددة متوازية وانها أقل استقراراً من التركيب ضد التوازي التي تعود إلى وجود الاواصر الهيدروجينية عبر الخطة.

يختلف هذا النوع من التركيب البنائي بصورة واضحة من الحلزون الفا بكونه سطحاً وليس قضيباً، ذا سطح ممتد وليس ملتفاً بصورة قوية كما يحدث في الحلزون الفا وكذلك تكون المسافة المحورية بين الاحماض الامينية المتلاصقة تساوي 3.5 انكستروم بعكس المسافة في الحلزون الفا التي تبلغ 1.5 انكستروم .

اما الاحماض الامينية متكررة التسلسل ذات مجاميع R الصغيرة مثل الكلايسين والالانين فتميل إلى تكوين الشكل بيتا (β) أو ما يسمى بـ السطح المنطوي (pleated structure) والذي يتكون من سلاسل بيتيدية متعددة متوازية (parallel) أو ضد التوازي متصلة بواسطة الاواصر الهيدروجينية التي تربط هذه السلاسل، لاحظ الشكل (7 - 5) .



ب - التركيب البنائي
بيتا ضد التوازي



الشكل (5 - 7)

أ - ثلاثة توضيحات للتركيب بيتا المتوازي 1, 2, 3.

ب - التركيب البنائي بيتا ضد التوازي

الصفحة المنثنية - بيتا Beta-pleated sheet

Biochemical calculation, Segal

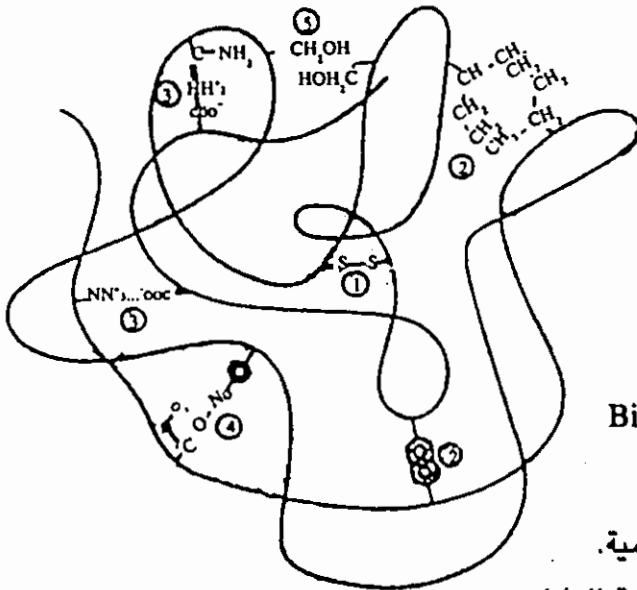
5 - 3 - 7 التركيب البنائي الثلاثي Tertiary Structure

لجميع البروتينات غير الليفية تركيب بنائي ثلاثي دقيق المعالم ومتلاحم من قبل الحلزون الفا العشوائي للبيتيدات المتعددة حيث تنحني السلسلة وتلتوي اماماً وخلفاً على نفسها.

ويمثل الشكل (6 - 7) البروتين الغرضي المتكون من سلسلتين من البيبتيدات المتعددة الذي يوضح فيه :

- أ - اتصال السلسلتين برابط ثنائي الكبريتيد.
- ب - وجود الرابطة ثنائي الكبريتيد ضمن السلسلة البيبتيدية.
- ج - ينقصها التركيب البنائي الثلاثي.

الأواصر في التركيب البنائي الثلاثي :



الشكل (6 - 7)

عن Biochemical calculation, Segal

وهي:

- 1 - الأواصر ثنائية الكبريتيد التساهمية.
- 2 - الالتحامات الهيدروفوبية (الكارهة للماء).
- 3 - الالتحامات الأيونية (الأواصر المحلّة).
- 4 - الأواصر الهيدروجينية.
- 5 - الالتحامات ثنائية القطب - ثنائية القطب.

وتساهم هذه الأواصر في التكوين النهائي للتركيب البنائي الثلاثي في البروتين. فمثلاً، تقوم الأواصر غير التاهية بين الحلزونات ألفا، وتركيبات وبيتا، مع السلاسل الجانبية والهياكل الرئيسية للبروتين.

مثال على التركيب البنائي الثلاثي

السايتوكروم

يتضح من الشكل (7 - 7) ما يلي :

- 1 - إن مجاميع السلسلة الجانبية غير موجوده لكي تعطي وضعية واضحة لسلسلة ببيتيدية متعددة عامة.
- 2 - وجود شريط مرسوم بصورة تخطيطية يوضح العلاقة الفضائية لمقاطع من الببتيد المتعدد والكاربونات ألفا لمكونات الأحماض الأمينية في التركيب البنائي الأولي.
- 3 - وجود مجاميع السلسلة الجانبية للمتيونين 80 (Met- 80) - والـ 18 - HIS التي تكون أواصر تناسقية للمجموعة الهيمية.
- 4 - ارتباط الـ 80-Met و الـ 18-His وكذلك المكونات الأخرى المنفصلة عن بعضها في التركيب البنائي الأولي إلى الموقع الهيمي في البروتين .

7 - 3 - 6 البناء الرابع Quaternary structure

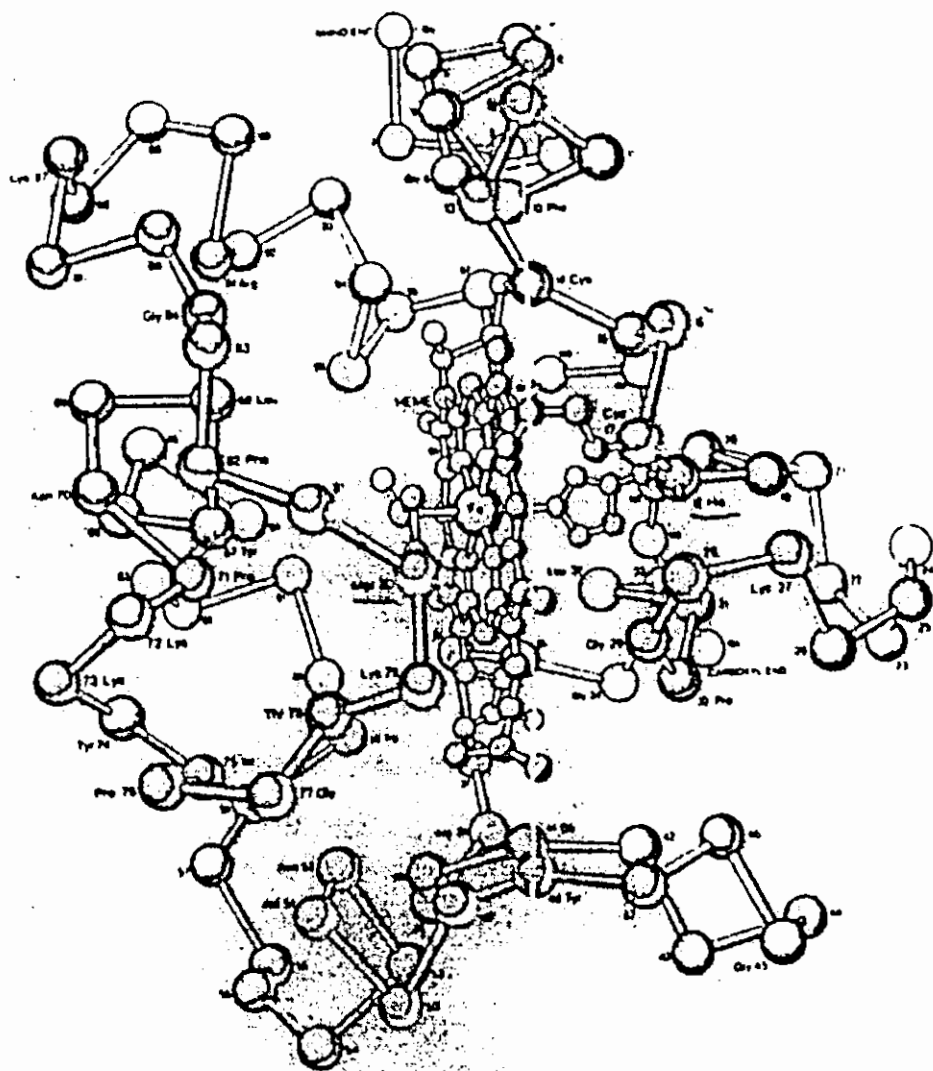
ينتج من تجمع بعض جزيئات البروتين مع بعضها عن طريق بعض الروابط الخاصة مثل رابطة ثنائية الكبريتيد، وينتج هذا البناء من اتحاد الوحدات الملتفة في مجاميع ثابتة نسبياً. ومثال هذا النموذج هو الهيموغلوبين.

1 - تكوين الألياف Fibril Formation

تتمكن بعض البروتينات من الالتحام مكونة أبنية ممتدة بأشكال ليفية وبأحجام غير محددة من هذه البروتينات التي يحصل بها التحويل من الشكل الكروي إلى الألياف الكولاجين - Collagen .

انظر الشكل (7-8)، وتتوضح في هذا الشكل الخطوات السبع التي يتم فيها هذا التحويل ابتداءً من الأحماض الأمينية وانتهاءً بالاليف الكولوجينية.

النهاية النتروجينية



الشكل (7-7)

التركيب البنائي ثلاثي الأبعاد في السايتركوم C.

يتضح من الشكل أعلاه وجود ذرات الكربون - الفا لجميع الأحماض الأمينية في

الجدول (7 - 2)

الطرق المستعملة لعزل وتوصيف البروتينات

الطريقة	العامل الرئيس	العامل المعاكس	يعتمد الفصل بصورة أولية على
(1) التوزيع المعاكس للتيار، الديليزة، الترشيح الفائق	ميكانيكي	الذوبان	التجزئة التفاضلية
(2) النبذ بالسرعة الفائقة	قوة النبذ	الاحتكاك الطفر الانتشار	الحجم الجزيئي الشكل، الكثافة المؤثرة
(3) الترحيل الكهربائي الحدود المتحركة المنطقة	القوة الكهروستاتيكية	الاحتكاك الانتشار	الصفات الأيونية الجزيئية
غير المستمر	القوة الكهرو - ستاتيكية	الاحتكاك، الانتشار	الصفات الأيونية الجزيئية
الترحيل الكهربائي المناعي	القوة الكهرو - ستاتيكية	تأثيرات الغريبال الجزيئي الانتشار	الصفات الأيونية الجزيئية والنشاط البايولوجي
(4) النبذ بتبادل الشحنة	القوة الكهرو - ستاتيكية	الانتشار	الصفات الأيونية الجزيئية
(5) الكروموتوغرافيا الورقية	القوة الهيدروديناميكية	تأثيرات التفكك والاتحاد والانتشار	الامتزاز، فروقات التجزئة
(6) كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة	القوة الهيدروديناميكية	التفكك والاتحاد والانتشار	الامتزاز، فروقات التجزئة
(7) كروموتوغرافيا التبادل الأيوني	القوة الهيدروديناميكية	القوة الألكتروستاتيكية	الصفات الأيونية الجزيئية
(8) كروموتوغرافيا الألفة	القوة الهيدروديناميكية	الميل الجزيئي	النشاط البايولوجي

الطريقة	العامل الرئيس	العامل المعاكس	يعتمد الفصل بصورة أولية على
(9) الترشيع الهلامي	القوة الهيدروستاتيكية	تأثيرات الغربال الجزيئي	الحجم الجزيئي
(10) كروموتوغرافيا الغاز	ضغط الغاز	الانتشار	الامتزاز - الفروقات التحركة

7- 4 شكل جزيئات البروتين

يمكن قياس شكل جزيئات البروتين بعدة طرق منها :

أ - ثابت الترسيب .

ب - ثابت الانتشار (D).

ج - حساب نسبة الاحتكاك f/f_0 من المعادلة التالية :

$$\frac{f}{f_0} = 10^{-8} \left(\frac{1 - \bar{V}_p}{D_s^2 \bar{V}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

عند الحصول على قيمة f/f_0 تساوي 1، فمعنى ذلك أن الجسم خالي من الماء وكروي وإن زادت على أن الواحد فهذا يدل على البروتين غير متناسق أو حامل للماء أو الاثنين معا، وعليه يستدل أن أشكال البروتين يمكن تحديدها بما يلي :

1 - البروتينات الكروية مثل الرايبونكلييز والانسولين.

2 - البروتينات شبه الكروية.

3 - البروتينات غير متناسقة الشكل .

أ - صورة الجسم الناقص مثل المايوسن (ellipoids)

ب - صورة القضبان "rods".

وبعد الحصول على معلومات يتحدد فيها شكل البروتين يمكن معرفة لزوجته التي تعتمد على وزنه الجزيئي أيضاً، فتتصف البروتينات غير المتناسقة بأن لها درجة لزوجرة أعلى من البروتينات الكروية ذات نفس الوزن الجزيئي.

7 - 5 تركيد البروتينات Precipitation of proteins

(1) التمليح الخارجي والداخلي للبروتينات Salting in & Salting out of proteins

عند إضافة محلول متعادل من كلوريد الصوديوم أو كبريتات المغنيسيوم أو كبريتات الامونيوم تترك البروتينات معتمدة على نوعية وعلى تركيز هذه الأملاح. إن سبب حدوث التركيد يعود الى تعادل شحنات جزيئات البروتين بواسطة الشحنات التي تحملها أيونات الأملاح، ونتيجة لهذا التعادل، فإنها تتجمع وتتفصل، وتسمى هذه الظاهرة بالتصليح الخارجي، أما التراكيز القليلة من الأملاح المتعادلة فقد تزيد من ذوبان البروتينات في المحلول، وتسمى حينئذ بالتصليح الداخلي "Salting in"، تترك البروتينات وهي بحالتها الطبيعية بالأملاح المتعادلة، ويمكن إعادة إذابتها حيث أن التركيد عكسي - بدون أن يطرأ عليه أي تغيير على طبيعة تركيب الأحماض الامينية.

تؤثر الأملاح المتعادلة كما ذكرنا على إذابة البروتينات الكروية، ففي تراكيز واطنة تزيد الأملاح من إذابة البروتينات المختلفة وتسمى هذه الظاهرة بالتصليح الداخلي وتعتبر الايونات الثنائية الشحنة مثل $MgCl_2$ ، وكبريتات الامونيوم $(NH_4)_2SO_4$ أكثر تأثيراً للحصول على التصليح الداخلي من الايونات ذات الشحنات الاحادية مثل كلوريد الصوديوم $NaCl$ وكلوريد الامونيوم NH_4Cl وكلوريد البوتاسيوم KCl كما إن قابلية الأملاح المتعادلة لتؤثر على إذابة البروتينات تعتمد على القوة الايونية Ionic strength وربما يعود إلى قيام الملح بسحب الماء البروتيني فتقل درجة إذابتها .

ويوضح الشكل (7 - 9) زيادة ذوبان البروتين (هيموغلوبين الحصان)، وعليه فإن الذوبان يعتمد على تركيز الايونات والذي يمكن حسابه من التركيز المولاري للايونات وشحناتها وحسب المعادلة التالية :

$$\mu = 1/2 \sum m Z^2$$

μ = تركيز الايونات .

m = المولية .

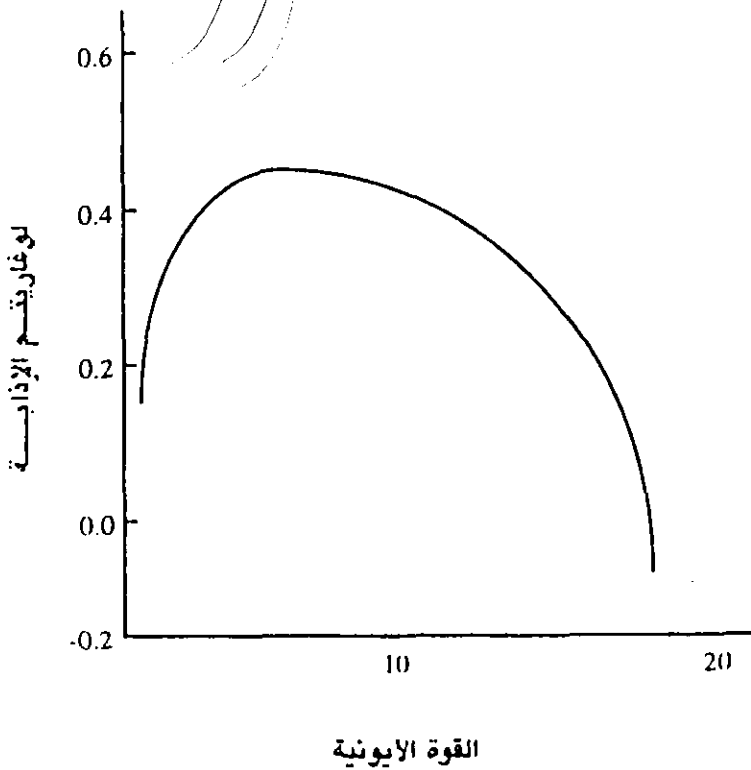
Z = شحنة الايون.

(2) التركيز بواسطة المعادن الثقيلة

تتم عملية التركيز بواسطة تكون معقدات تربط البروتينات بأيونات المعادن الثقيلة، وتستخدم كطريقة لفصل البروتينات باستعمال بعض هذه الأيونات مثل الزئبق Hg^{++} الكاديوم، Cd^{++} الزنك، Zn^{++} .

الشكل (7 - 9)

تأثير الملح المتعادل كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4
على إذابة الهيموغلوبين بدرجة تعادل الشحنة



7 - 6 قابلية الذوبان عند البروتينات

بعض البروتينات سهل الذوبان في الماء مثل الألبومين، والبعض الآخر يذوب في المحاليل المخففة مثل الكلوبيلين، وهناك البروتينات التي تذوب في القلويات مثل الكازين في الحليب. أما الكيراتين "Keratin" الموجودة في الأظافر والحوافر فهي لا تذوب في الماء وتذوب البروتينات التي تحتوي على البرولين "Proline" والهيدروكسي برولين "OH" "Proline" في الكحوليات، وتعتمد قابلية ذوبانها على البروتينات في المحاليل المختلفة، وعلى التركيب الكيميائي لها، وعلى الأس الهيدروجيني للمحاليل (pH)، حيث تكون قابلية الذوبان قليلة جداً في نقطة التعادل الكهربائي (Isoelectric point).

1 - طرق فصل البروتينات التي تعتمد على الاختلاف في الإذابة :

تتأثر إذابة البروتينات في المحاليل بصورة كبيرة :

(1) درجة الأس الهيدروجيني.

(2) القوة الأيونية .

(3) ثابت العزل الحراري للمذيبات.

(4) درجة الحرارة.

وهذه المتغيرات - تعكس حقيقة كون البروتينات الكتولايت (الشوارد) ذات أوزان جزيئية عالية وتستعمل لغرض فصل خليط منها .

7 - 7 مسخ البروتينات Denaturation of proteins

إن فقدان التركيب البنائي ثلاثي الأبعاد المنظمة بدقة يرتبط بعملية المسخ (Denaturation)، ويسمى التركيب البنائي غير المنظم الناتج من عملية المسخ بالملف العشوائي "random coil". ويرافق عملية المسخ :

أ - فقدان النشاط الحيوي للبروتين.

ب - النقصان في قابلية الإذابة.

ج - الزيادة في قدرة الإنزيمات التي تكسر البروتينات.

عندما يكون سبب المسخ درجات الحرارة والاس الهيدروجيني المتطرفة، يكون المسخ هذا من النوع اللاعكسي نظراً لحصول نوع من إعادة ترتيب القوى التساهمية. أما المسخ الخفيف فيمكن الحصول عليه بواسطة التراكيز المرتفعة من اليوريا (8 مول)، الملاح الكوانيدينيوم (4 إلى 6 مول)، أو المنظفات مثل الـ (sodium dodecyl sul-phate (SDS).

7 - 8 استخلاص وتنقية البروتينات

Isolation and purification of proteins

إن تعدد البروتينات ونشاطاتها الحياتية والاختلافات الكيميائية بينها جعلت عملية الاستخلاص والتنقية وتحديد الصفات البروتينية من أساسيات الكيمياء الحياتية، فقد تم تنقية عدد كبير من البروتينات بهيئة بلورات وبأشكال مختلفة، ومن المتطلبات الرئيسية في عمليات التنقية تحرير البروتينات من الخلية بدون تلف نشاطها بطرق المزج الميكانيكي وتجانس "Homogenization" الأنسجة الحيوانية والتي تستعمل لتكسير جدران الخلايا وتحرير مكوناتها، كما أن هناك طرق أخرى تستعمل الصوتية Sonication ، والطحن بالرمال "Grinding With sand"، أو التجزئة بالضغط العالي.

فإن وجد البروتين في أحد أجزاء الخلية، يمكن استعمال الأخير كمواد أولية لتنقيته بصورة أكبر، وبعد الحصول على البروتين بشكل ذائب يمكن حينئذ عزل البروتينات الأخرى بالطرق التي ذكرت سابقاً مثل، بؤرة تعادل الشحنة (التبثر الكهربائي) isoelectric focusing، التجزئة بالتلمح الخارجي، الترسيب بالمذيب، كروماتوغرافيا الطرد الجزيئي، كروماتوغرافيا التبادل الأيوني وغيرها.

يمكن الكشف عن نقاوة البروتينات بالطرق التالية :

- أ - قابلية الذوبان : لكل نوع من البروتينات قابلية ذوبان متميزة في مذيب معين، يمكن عن طريقها استخلاص البروتين المناسب.
- ب - الترحيل الكهربائي .

ج - طرق الفصل الكروموتوغرافي.

د - الكشف عن المكونات الموجودة في البروتينات مثل المعادن وغيرها .

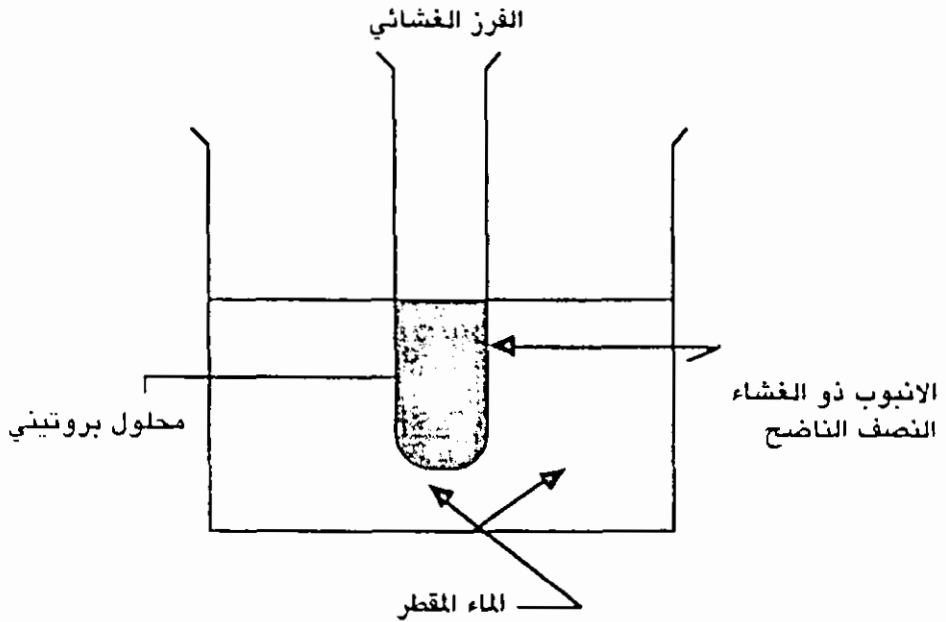
هـ - الطرق المناعية.

و - استعمال أجهزة النبذ المركزي عالية السرعة.

(1) طرق فصل البروتينات التي تعتمد على حجمها الجزيئي

(i) الفرز الغشائي Dialysis

يمكن فصل البروتينات الكروية من المذاب ذي الأوزان الجزيئية الواطئة بطريقة الفرز الغشائي، ويعتمد ذلك على استعمال الغشاء نصف النفاذ الذي يسمح للمذاب صغير الوزن الجزيئي بالنفاذ ويمنع البروتينات من القيام بذلك حسب الشكل التالي.



(ب) التركيز الموقعي ذو التدرج بالكثافة

Density gradient (Zonal) Centrifugation

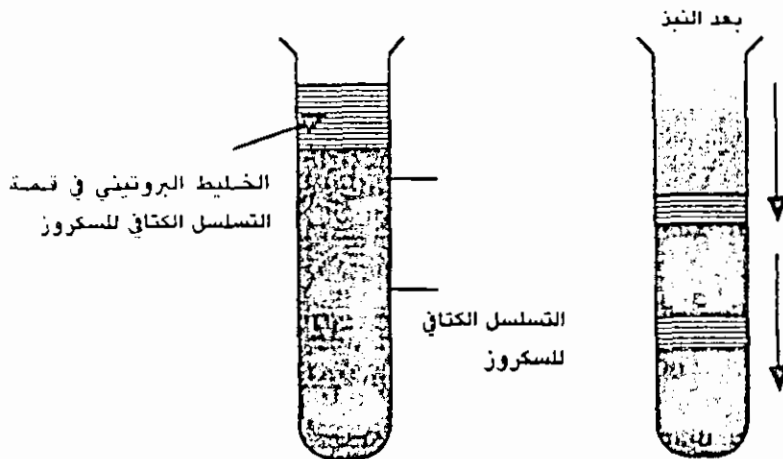
نظراً لقابلية البروتينات في المحاليل لأن تتركب بسرعة عالية مقاومة الانتشار (Diffusion) فمن الممكن فصل خليط بروتيني بطريقة النبذ وبالأخص ذي التسلسل

الكثافي الموقعي. وتتم العملية حسب الأشكال التالية. وذلك بوضع تسلسل كثافي من السكروز في أنبوبة بلاستيكية يخلط فيها محلول السكروز المركز مع الماء بنسب تنازلية إلى أعلى الأنبوبة.

بعد ذلك يضاف الخليط البروتيني بطبقات على قمة الأنبوبة. وتتم عملية النبذ الأفقي في الدوار "Rotor" بسرعة عالية ويمكن بذلك تحديد مواقع الحزم البروتينية بصورة ضوئية، أو إزالة محتويات الأنبوبة بصورة دقيقة بواسطة ثقب في قعر الأنبوبة (انظر الشكل 7 - 11).

الشكل (7 - 11)

فصل البروتينات بالنبذ ذي التسلسل الكثافي الموقعي



(ج) كروموتوغرافيا الطرد الجزيئي

Molecular- Exclusion Chromatography

ويسمى أيضا الترشيح الهلامي "gel filtration" أو كروموتوغرافيا الغربال الجزيئي "Molecular sieve Chromatography".

وتستعمل في هذه الطريقة مواد السيفادكس "Sephadex" وهي مشتقات سكرية متعددة، أو البايوجل Bio- Gel وهي مشتقات اكريلاميد أو الـ اكاروز "Agarose"

السكرية المتعددة، وتحضر هذه جميعاً بدرجات مختلفة من المسامية. ونظراً لاستعمال البروتينات باوزان جزيئية مختلفة فبعضها تدخل في المسامات الداخلية بدرجات مختلفة، لذا فهي تتحرك في العمود بسرعة مختلفة (انظر الشكل 7 - 12) فالبروتينات ذات الاوزان الجزيئية العالية لا تدخل في المسامات، فتطرد خارجها، بينما البروتينات الصغيرة تدخل في المسامات بصورة حرة وتمنع من الخروج بسرعة، أما البروتينات ذات الاوزان الجزيئية المتوسطة فتطرد من المسامات بدرجات محدودة.

(2) طرق الفصل التي تعتمد على الشحنة الكهربائية

Separation procedures based on electrical charges

تعود طرق فصل البروتينات التي تعتمد على الشحنة الكهربائية إلى صفاتها القاعدية والحامضية لوجود عدد من المجموعات الأيونية في السلاسل الببتيدية. ونظراً لاختلاف البروتينات في تركيب وترتيب الأحماض الأمينية فيها فينتج عن ذلك صفات قاعدة حامضية متميزة لكل منها فمنحني التصحيح للبروتين الرايبونوكلييز "Ribonuclease" الذي يحتوي على 124 حامضاً أمينياً ويمتلك 34 منها مجموعات متأينة R إضافة إلى النهايتين الكربونية والنيتروجينية والتي تمثل المجموعات الأيونية المختلفة لها.

البروتينات جزيئات ذات شحنة

يمكن فهم التفاعلات التي تمارسها البروتينات إذا عرفنا عدد ونوع المجموعات النشطة في السلاسل الجانبية للأحماض الأمينية الموجودة على السطح الجزيئي للبروتينات (الشكل 7 - 13).

- (1) المجموعات الأمينية الناتجة من الحامض الأميني والموجودة في النهاية النيتروجينية.
- (2) المجموعات الكربوكسيلية التي تتبع الحامض الأميني الموجود في النهاية الكربوكسيلية.
- (3) المجموعات القاعدية التي تتبع اللايسين، الهستيدين، والارجينين.

درجة الأس الهيدروجيني

تتأثر إذابة معظم البروتينات الكروية بدرجة الأس الهيدروجيني، فإذابة البيتا لاكتوكلوبيلين Lactoglobulin- β وهو أحد بروتينات الحليب بدرجات أس هيدروجيني مختلفة فتكون في أقل مستوى بالأس الهيدروجيني 5.2 - 5.3 بغض النظر عن تركيز محلول كلوريد الصوديوم، وتسمى درجة الأس الهيدروجيني التي تكون فيها البروتين ذو الإذابة القليلة بدرجة الشحنات المتعادلة Isoelectric point باعتبار أن البروتين لا يحمل أية شحنة بهذا الأس، حيث يحصل تصادم الكترولستاتيكي بين جزيئات البروتين، ولذا تتسبب نحو التركيز إما في درجة الأس الهيدروجيني الأكبر أو الأقل من هذه الدرجة فتبدأ البروتينات بامتلاك شحنة متشابهة فتتصادم هذه الجزيئات لتكون تجمعات غير ذائبة.

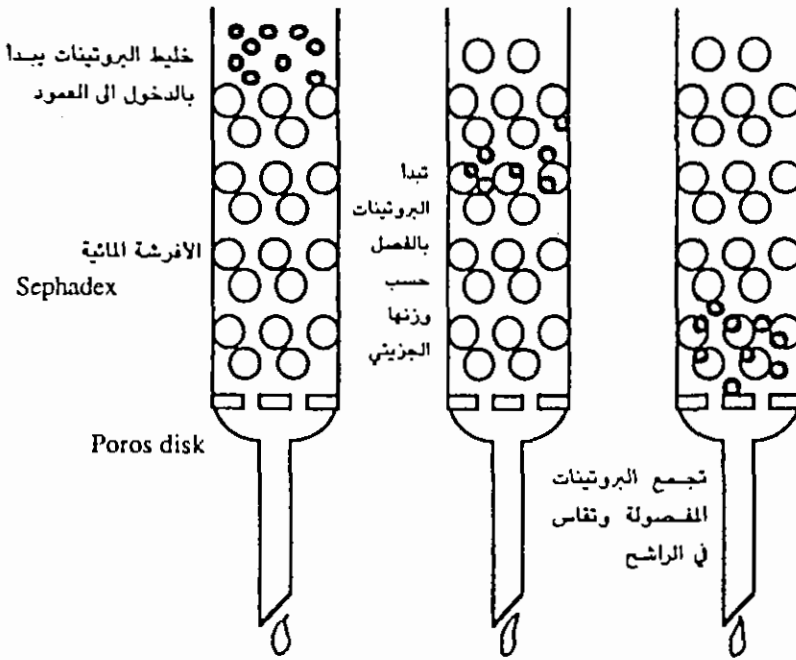
فعل هذا الأساس يمكن فصل البروتينات المختلفة نظراً لتباين درجات الأس الهيدروجيني متعادل الشحنة لها، نظراً لتباين تركيبها البنائي .

التجزئة بواسطة المذيب

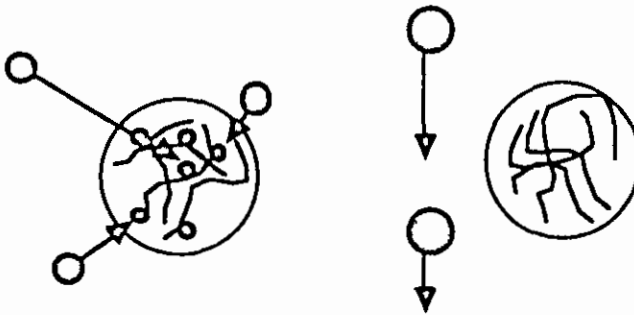
تقل إذابة معظم البروتينات الكروية في الماء وربما تترسب عند إضافة المذيبات العضوية المتعادلة مثل الايثانول والاستون، وتوضح الدراسات أن إذابة البروتين في درجة أس هيدروجيني ثابتة وقوة أيونية، تجعل الماء يقوم بمعارضة الجذب الالكترولستاتيكي بين الايونات الموجبة .

ترسب البروتينات في محاليلها بالمذيبات مثل المشانول والايثانول والاسيتون، ويتأثر ذوبان البروتين بالأملاح المتعادلة ودرجات الحرارة.

الشكل (7 - 12)



فصل نوعين من البروتينات ذات الأحجام المختلفة بعمود السفيدكس



تكبير عملية الطرد الجزيئي

أ - الترحيل الكهربائي :

فصل البروتينات في أس هيدروجيني ثابت

يتم فصل البروتينات في محلول داريء بأس هيدروجيني ثابت وقوة أيونية ثابتة. ففي الشكل (7 - 14) الذي يوضح إتمام عملية الفصل بأس هيدروجيني 9، يحمل البروتين شحنة مقدارها (-3) و(-1) للبروتين A، تتحرك هذه البروتينات بسرعة مختلفة تعتمد فيها الحركة على مقدار الشحنة ويكون البروتين A أسبق من البروتين B .

توضع هذه البروتينات ذات الشحنة السالبة في موقع القطب السالب وتتحرك عند تسليط مجال كهربائي نحو القطب الموجب. يكون البروتين أكثر ارتباطاً نحو القطب الموجب وأسرع حركة لأنه يحمل شحنة سالبة أكبر من البروتين B وبالتالي فقد تم فصل هذين البروتينين.

يفترض أن لكل من البروتين A و B نفس الحجم الجزيئي، وكذلك الشكل الجزيئي أي أن فصلهما اعتمد بالدرجة الرئيسية على مقدار الشحنة، هذا من الناحية النظرية، أما من الناحية العملية فهما يختلفان بالشكل والحجم الجزيئي، وعليه فإن الترحيل الكهربائي يعتمد على :

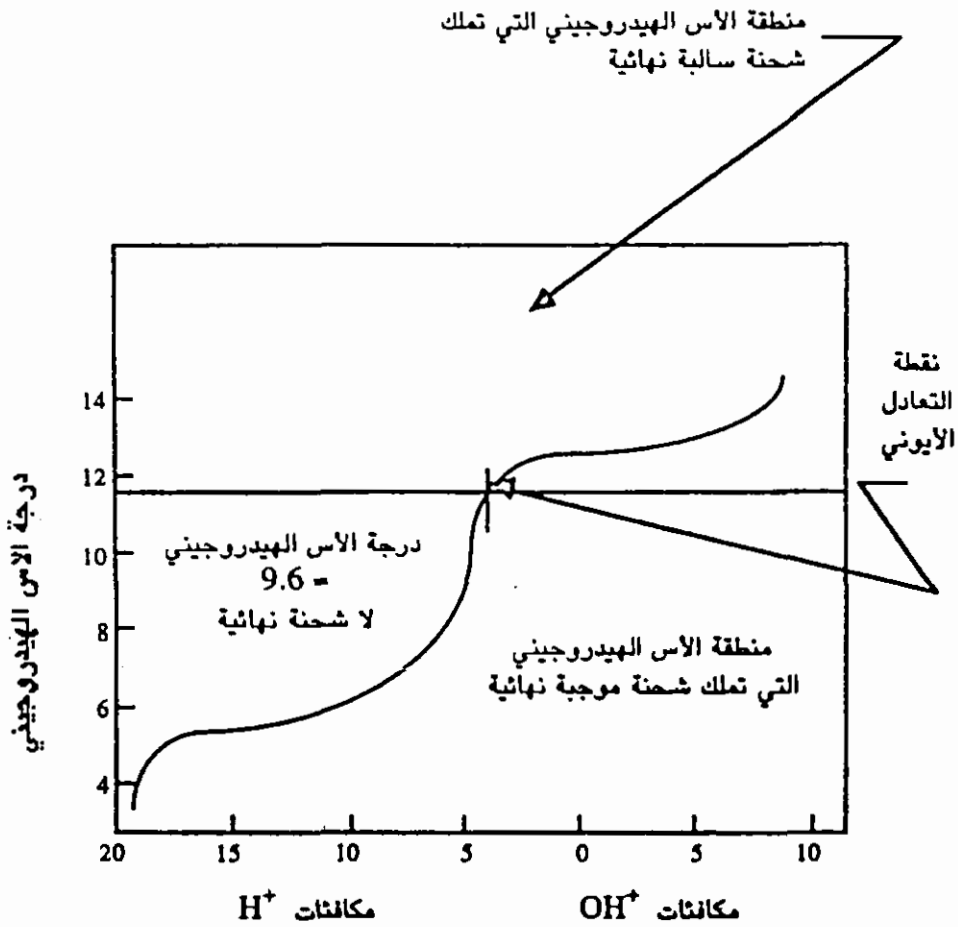
1 - الشحنة.

2 - الحجم الجزيئي.

3 - الشكل الجزيئي.

الشكل (7 - 13)

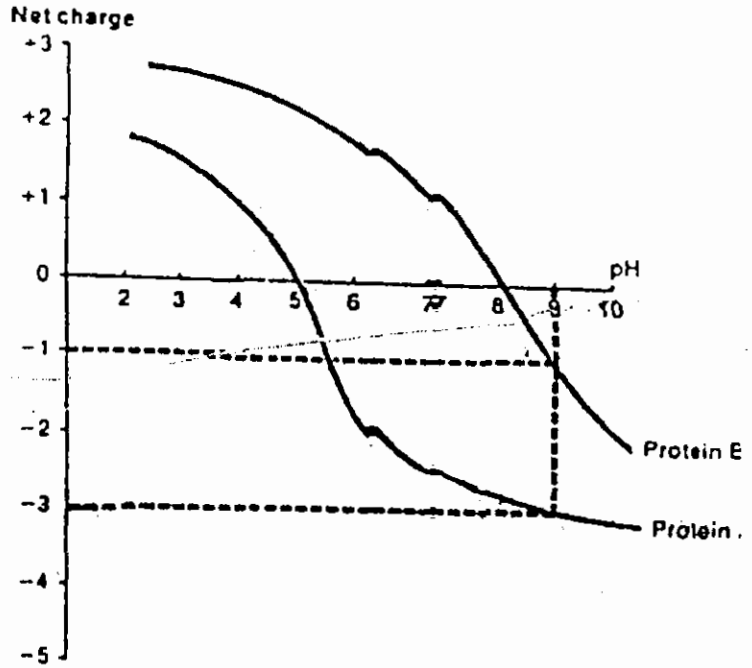
منحنى التسحيح للـ Ribonuclease
يبدأ التسحيح من نقطة التعادل الأيوني (pI)
ويتجه نحو الجهة اليسرى بإضافة الحامض
أو إلى الجهة اليمنى بإضافة القاعدة



الشكل (7 - 14)

الترحيل الكهربائي - أس هيدروجيني ثابت.

Electrophoresis- constant pH



عندما يتعرض خليط من البروتينات لتيار كهربائي، فإنها تتحرك في هذا المجال بسرعة مختلفة اعتماداً على كثافة الشحنة التي تحملها هذه البروتينات، فمثلاً يمكن فصل خمسة أجزاء بروتينية إذا إستعملنا المصل الدموي وهي الألبومين، وأربعة

اجزاء كُلوبيلىنية تسمى الفا1 ، الفا2 ، بيتا وكاما. ويستفاد من هذه الطريقة في تشخيص الكثير من الامراض التي يتغير نموذج بروتيناتها عن النموذج الطبيعي، فمثلا في مرض السكر يوجد نقص في تركيز الالبومين مع زيادة في الكلوبيلين 2، كما تتميز حالة التليف الكبدي بانخفاض في الالبومين مع ارتفاع في الكاماكوبيين .

وهناك أنواع مختلفة من الهجرة الكهربائية والتي تسمى بالهجرة الايونية - Iono-phoresis يستفاد منها كما ذكرنا في فصل خليط من البروتينات. وأول من طور هذا الجهاز هو Tiselius في عام 1930، حيث أوضح أن حركة الجزيئات μ (السنتمترات المربعة / الفولت - ثانية للجزيئة في المجال الكهربائي) يساوي سرعة الهجرة (سنتمتر / ثانية) مقسومة على قوة المجال الكهربائي (E) (فولت / السنتمتر).

$$\mu = \frac{V}{E}$$

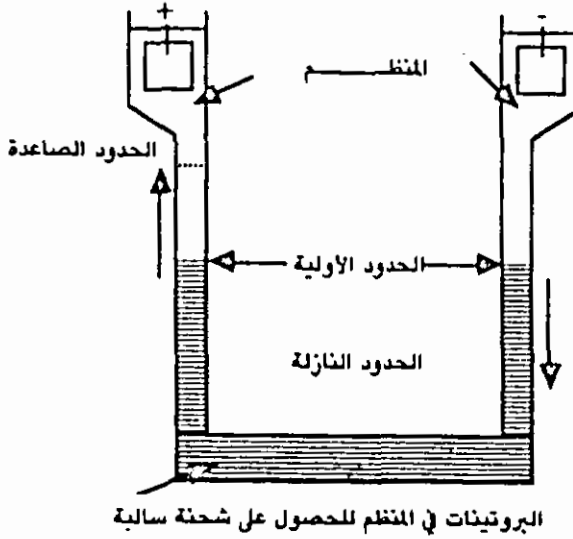
لذا تتحرك البروتينات ببطء أكبر من الايونات الصغيرة في المجالات الكهربائية، ففي الترحيل الكهربائي يوضع المحلول المنظم للبروتين في الخلية (الشكل 7 - 15) وتوضع الخلية بعد ذلك في حمام مائي بدرجة حرارة ثابتة، ويتولد التيار الكهربائي بين الاقطاب ويختار الدارئ الذي يعطي شحنة سالبة للبروتينات لكي يتحرك نحو القطب الموجب مشكلاً جبهة أو حدوداً boundary فيتغير (معامل الانكسار) refractive index للمحلول بصورة حادة في منطقة الحدود، وعند قياس هذه التغيرات بصورة ضوئية على طول خلية الترحيل الكهربائية نحصل على نموذج شليرن - Schileren pat-tern والذي يوضح اتجاه ومعدل سرعة الهجرة للبروتينات الأساسية في الخليط.

الشكل (7 - 15)

الهجرة الكهربائية الحرة

رسم تخطيطي للهجرة الكهربائية من نوع Tiselus

باستعمال الحدود المتحركة من جهاز الهجرة الكهربائية



الترحيل الكهربائي الموقعي Zone electrophoresis

تستعمل ورقة الترشيح وخلاات السللوز كمساند للفصل باعتبارها مواد خاملة لا تتفاعل مع المواد التي يتم فصلها مثل البروتينات. تنفصل البروتينات إلى مواقع محددة يتم حسابها وذلك باستعمال صفات خاصة، ومن حساب شبه التصبغ يمكن قياس كثافة هذه المواد بقياس الكثافة الضوئية Densitometer (الشكل 7 - 16) .

وتستعمل هذه الطريقة في كثير من المستشفيات لفصل البروتينات الرئيسية في الدم (الشكل 7 - 17).

الشكل (7 - 16)

الهجرة الكهربائية الموقعية على خلايا السلوز وبعد
عملية الصبغ يمكن أن تتم على الفحص معطية قممًا بروتينية

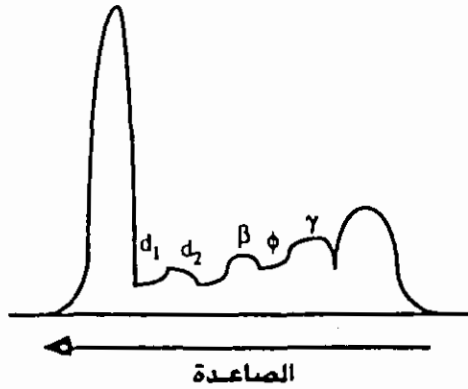
الشريط المصبوغ بعد الهجرة الكهربائية

التتابع بمقياس الكثافة



الشكل (7 - 17)

نموذج للهجرة الكهربائية لبروتينات الدم



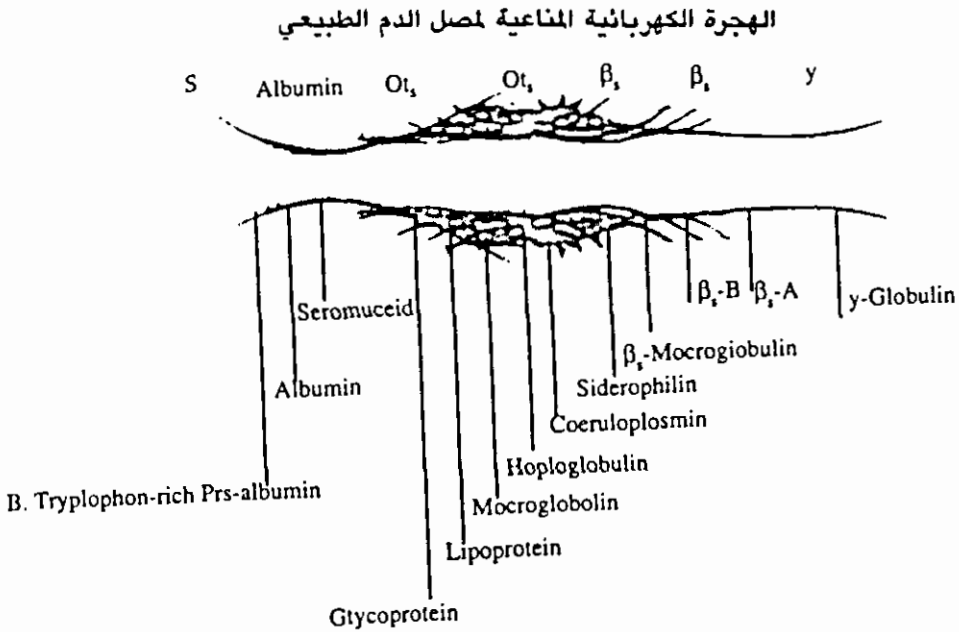
β = بيتا كلوبيلين
 ϕ = فايبرنوجين
 γ = غاما كلوبيلين

A = الألبومين
 $\alpha 1$ = ألفا 1 كلوبيلين
 $\alpha 2$ = ألفا 2 كلوبيلين

الترحيل الكهربائي المناعي :

وهي من الطرق الحساسة جداً لقياس أنواع البروتينات في المواد الحياتية، فعند زرق مصل الدم (الانتجين) لحيوان ما في نوع آخر من الحيوانات تتكون بروتينات (مضادات الأجسام antibodies) تتمكن الأخيرة من أن تتفاعل مع كل نوع من الانتيجينات الموجودة في مصل الدم، ويتكون نتيجة هذه التفاعلات ترسبات للمركبات المعقدة (انتيجين - مضاد الجسم) Antigen antibody complex وبإدء التيار الكهربائي تتكون أقواس متعددة تمثل أنواعاً مختلفة من البروتينات المراد كشفها (انظر الشكل 7 - 18).

الشكل (7 - 18)

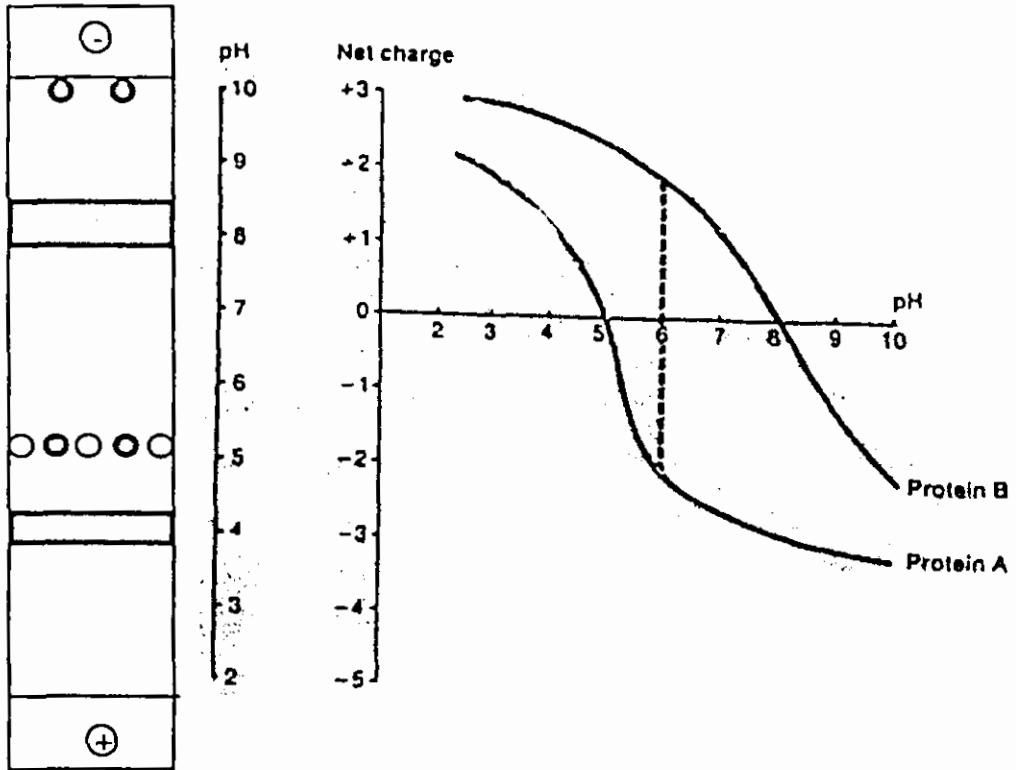


ب - التبرير الكهربائي (الترحيل الكهربائي في متدرج الأس الهيدروجيني)

من الشكل (7 - 19) يحمل البروتين A عند الأس الهيدروجيني 9، محصلة شحنة 3-، أما البروتين B فيحمل محصلة شحنة 1-، فعند وضع البروتينات A و B، (A+ B)، في قمة هلام الاكسريلامايد المتعدد وإمرار مجال كهربائي، يبدأ كل من A و B بالحركة نحو القطب ذي الشحنة المعاكسة (الموجب (+) الانود).

فلو فرضنا أن البروتين A و B لهما نفس الوزن الجزيئي والشحنة، فالحركة عندئذ تعود إلى محصلة الشحنة النهائية.

أما التأثير الكهربائي فهو مشابه للترحيل الكهربائي حيث تستعمل قوة كهربائية للفصل إلا أنه يختلف عن الترحيل الكهربائي بكونه يعتمد في الفصل على تدرج بالاس الهيدروجيني، حيث تتركز البروتينات بشكل بؤرة في منطقة الاس الهيدروجيني المساوية لنقطة تعادل الشحنة، فالبروتين A ذو نقطة تعادل الشحنة 8- يتركز بشكل بؤرة عند هذا الاس الهيدروجيني، وكذلك بالنسبة للبروتين B الذي يكون بؤرة عند الاس الهيدروجيني 5.



الشكل (7 - 19) التأثير الكهربائي

التأثير الكهربائي - تدرج الاس الهيدروجيني

Electrofocusing - pH gradient

(3) فصل البروتينات بالامدصاص الاختياري

Seperation of proteins by selective adsorption

تمدس البروتينات وتتضح بطريقة اختيارية من الأعمدة المملوءة بمواد خاملة سحابة بصورة دقيقة وذات مساحة كبيرة وتشمل هذه المواد غير القطبية : الفحم "Charcoal"، وكذلك المواد القطبية من هلام السليكا "Silica gel". ويعتقد أن قوى فان ديرفال والتصادمات الهيدروفوبية Hydrophobic هي المسؤولة عن امدصاص البروتينات مع المواد غير القطبية، أما المواد القطبية فتتأثر بعوامل أخرى حين امدصاصها للبروتين منها الانجذاب الأيوني والأصرة الهيدروجينية، ويعتبر الهيدروكسي ابيتايت Hydroxy appetite أكثر المواد استعمالاً لتقنية البروتينات عن طريق اتصال الشحنة السالبة الموجودة في البروتينات مع الكالسيوم الذي يشكل جزءاً من هذه المواد.

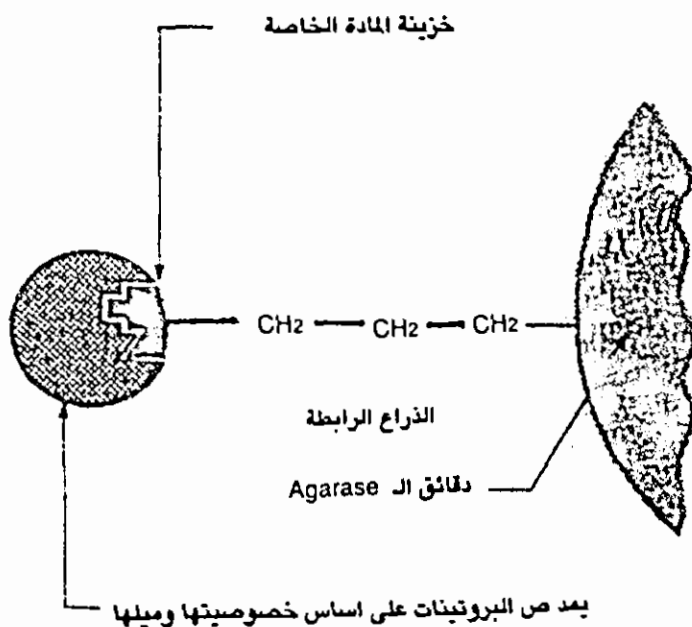
(4) طرق الفصل التي تعتمد على خصوصية ألفة المواد المختلفة، الكروماتوغرافية

Separation Based on ligand specificity Affinity Chromotography

تعتمد هذه الطريقة على الصفة الحياتية للبروتينات، وبالأخص إمكانيتها على الارتباط بواسطة الربط غير التساهمي non covalent مع (مواد مختلفة ligands) وأحسن مثال على ذلك أن بعض الإنزيمات ترتبط مع إنزيماتها المساعدة بصورة قوية من خلال القوى غير التساهمية ومن أجل فصل البروتينات عن بعضها بهذه الطريقة يستعمل الإنزيم المساعد الخاص بهذا البروتين مرتبطاً بصورة تساهمية بطرق كيميائية (انظر الشكل 7 (2)).

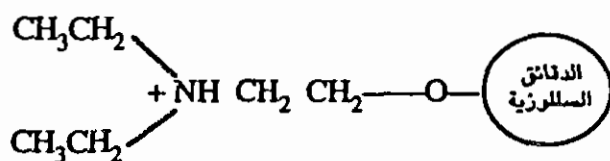
الشكل (7 - 20)

المبادئ الرئيسية للكروماتوغرافيا الالفة



(5) كروماتوغرافيا التبادل الايوني Ion- exchange chromatography

وهي الطريقة الثانية للفصل والتي تعتمد على التصرف الحامضي والقاعدي للبروتينات على نفس الاسس المستعملة لفصل الاحماض الامينية التي ذكرت سابقاً. ومن أكثر المواد المستعملة في الكروماتوغرافيا لفصل البروتينات تلك التي تصنع كمشتقات سللوزية مثل ثنائي الامينو ايثل سللوز (Diaminoethyl Cellulose) والتي تحمل مجاميع ذات شحنة موجبة في درجة الاس الهيدروجيني 7.0 .



وتعتبر من المتبادلات الأيونية سالبة الكربوكسي مثل سيلولوز (CM- Cellulose Carboxymethyl cellulose)، أما الكربوكسي مثيل سيلولوز فهي ذات تبادل أيوني مدجج لأنها تعطي شحنات سالبة في درجات الأس الهيدروجيني المتعادلة. ويمكن فصل الخليط البروتيني إلى مكونات فردية يمكن نضحها بعدة أنواع من المنظومات ذات الأس الهيدروجيني بنقصان متسلسل أو سلسلة من المحاليل الملحية ذات الزيادة في القوة الأيونية.

قياس الوزن الجزيئي للبروتين من محتواه

Molecular Weight from composition

يعتمد حساب الوزن الجزيئي للبروتين بهذه الطريقة على قياس محتواه من الحامض الأميني أو المجموعة المرتبطة، وذلك بالاستناد على حقيقة بسيطة وهي أن هناك على الأقل 1 مول من أي مكون في كل مول من البروتين وربما هناك أكثر من مول لكل مكون وعليه، فإن هذه الطريقة تعطي ما يسمى بالوزن الجزيئي الأقل (minimum molecular weight).

فمثلاً يحتوي الهيموغلوبين على 0.335% من الحديد وزناً، وبالتالي يمكن قياس الوزن الجزيئي وفق ما يلي:

هناك على الأقل ذرة جديدة واحدة في كل جزيئة من الهيموغلوبين، وأن ذرة غرام من الحديد تزن 55.85 غم. لذا فإن الوزن الجزيئي الأقل للهيموغلوبين هو عبارة عن الوزن الذي يحتوي على 55.85 غم من الحديد، أو يمكن القول أن 55.85 غم يمثل 0.335% من الوزن الجزيئي الأقل.

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي الأقل (MW min.)}}{55.85 \text{ غم حديد}} = \frac{100 \text{ غم}}{0.335 \text{ غم حديد}}$$

$$\frac{55.85 \times 100}{0.335} = \text{الوزن الجزيئي الأقل}$$

وبصورة عامة :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للمكون} \times 100}{\text{النسبة المئوية للمكون}} = \text{فالوزن الجزيئي الاقل}$$

$$MW_{\min} = \frac{MW_{\text{constituent}} \times 100}{\% \text{ constituent.}}$$

مثال :

وجد أن أحد البروتينات يحتوي على 58.1 مايكروغرام من الليوسين (الوزن الجزيئي 131.2) و 36.2 مايكروغرام من التربتوفان (الوزن الجزيئي 204.2) ، ما هو الوزن الجزيئي الاقل؟.

يمكن حساب الوزن الجزيئي الاقل للبروتين بالاعتماد على محتواه من الليوسين

ووفق ما يلي :

$$\frac{10^{-3} \text{ protein}}{58.1 \times 10^{-6} \text{ g leucine}} = \frac{MW}{131.2} = 22580$$

$$\frac{10^{-3} \text{ غم بروتين}}{58.1 \times 10^{-6} \text{ غم ليوسين}} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{131.2}$$

$$22580 = \text{الوزن الجزيئي الاقل}$$

يعتمد الوزن الجزيئي الاقل على محتواه من التربتوفان :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{204.2} = \frac{10^{-3} \text{ غم بروتين}}{36.2 \times 10^{-6} \text{ غم تربتوفان}}$$

$$5641 = \text{الوزن الجزيئي الاقل}$$

ويتضح من الحسابات أن النسبة الوزنية الغرامية :

$$\frac{2.5}{1} = \frac{131.2 + 58.1}{204.2 + 36.2} = \frac{\text{ليوسين}}{\text{تربتوفان}}$$

وعليه، فإن الوزن الجزيئي الأقل الحقيقي عبارة عن وزن 5 غرام من الليوسين و 2 غم من الترتوفان .

$$11.290 = 2258 \times 5$$

$$11.2820 = 5641 \times 2$$

حساب الوزن الجزيئي بطريقة الترشيح الهلامي :

يتميز الترشيح الهلامي بكونه غربالاً جزيئياً يستعمل لتجزئة الجزيئات وفق حجمها، وأن وسط الغربال عبارة عن هلام ذي ثقب أو مسامات كالسيفاديكس (sephadex) التي هي دكسترات مرتبطة عرضياً وكذلك البايوجل (Biogel) الذي هو عبارة عن اكريلاميد متعدد (Polyacrylamide) .

أما ثقب هذه الهلامات فتكون بشكل كرات ذات أقطار محددة، فالجزيئات التي تكون أصغر من الثقب تنفذ بصورة حرة في دقائق الهلام والجزيئات التي تكون أقطارها أكبر من الثقب نفسه، فتطرد من الهلام وتمر الجزيئات ذات الحجم الوسط في بعض دقائق الهلام (الشكل 7 - 21) والشكل (7 - 22).

توضع كمية صغيرة من المحلول تحتوي على جزيئات ذات أحجام مختلفة على العمود الذي يحتوي على الهلام ويغسل المحلول باستعمال داريء مناسب.

$$\text{مجموع حجم السائل الكلي للعمود} = \text{حجم السائل خارج دقائق} + \text{حجم السائل داخل دقائق}$$

$$(V_0) \text{ الهلام} \quad (V_i) \text{ الهلام} \quad (\text{total liquid})$$

$$(V_{\text{total liquid}} = V_0 + V_i)$$

فالجزيئات الكبيرة جداً التي تحمل V_0 ، ولكي تمر تشطف من العمود أولاً، بعدها الجزيئات ذات الحجم الوسطي، أما الجزيئات الصغيرة جداً فتعتبر آخر المواد.

فالجزيئات الكبيرة جداً والتي تملك V_0 فقط تمر خلال العمود أولاً، أما الجزيئات ذات الحجم الوسطي فتشطف ثانياً، والجزيئات الصغيرة جداً تمر خلال $(V_0 + V_i)$ حيث تشطف وأخيراً. وتعتبر طريقة الترشيح الهلامي الطريقة الملائمة لتقدير الوزن الجزيئي للبروتين.

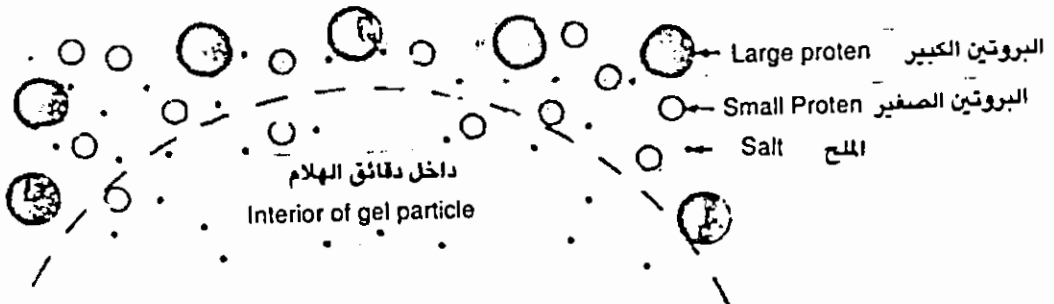
مثال :

من أجل معرفة ترتيب نزول خليط من المركبات وضعت على عمود يحتوي على الهلام الذي يطرد البروتينات ذات الأوزان الجزيئية 200.000 فاكبر، والساييتوكوزم (الوزن الجزيئي 13.000)، والبروتين ذو الوزن الجزيئي 117.000، والبروتين ذو الوزن الجزيئي 96.000، والبروتين ذو الوزن الجزيئي 440.000 والكلوكوز، واكسيديز (البروتين ذو الوزن الجزيئي 154.000 والبروتين ذو الوزن الجزيئي 300.000).

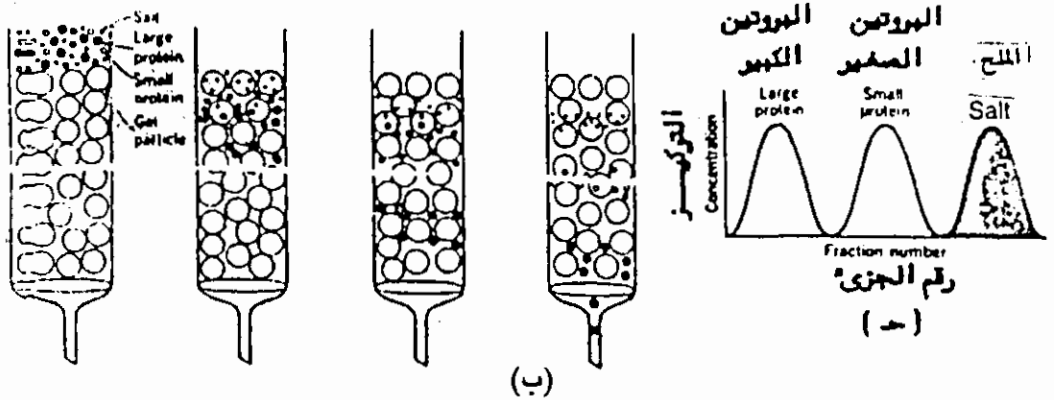
تشطف البروتينات بترتيب من الأعلى وزناً إلى الأقل، فالبروتين ذو الوزن الجزيئي 440.000، والبروتين ذو الوزن الجزيئي 300.000 يطردان كليهما، وبالتالي لا يمكن فصلهما عن بعضهما .

ويشطفان بحجم يساوي V_0 أما الترتيب لبقية البروتينات فيتم وفق ما يلي:

- (1) البروتين ذو الوزن الجزيئي 440.000 + البروتين ذو الوزن الجزيئي 330.000.
- (2) البروتين ذو الوزن الجزيئي 154.000 .
- (3) البروتين ذو الوزن الجزيئي 117.000.
- (4) البروتين ذو الوزن الجزيئي 96.000.
- (5) البروتين ذو الوزن الجزيئي 13.000.

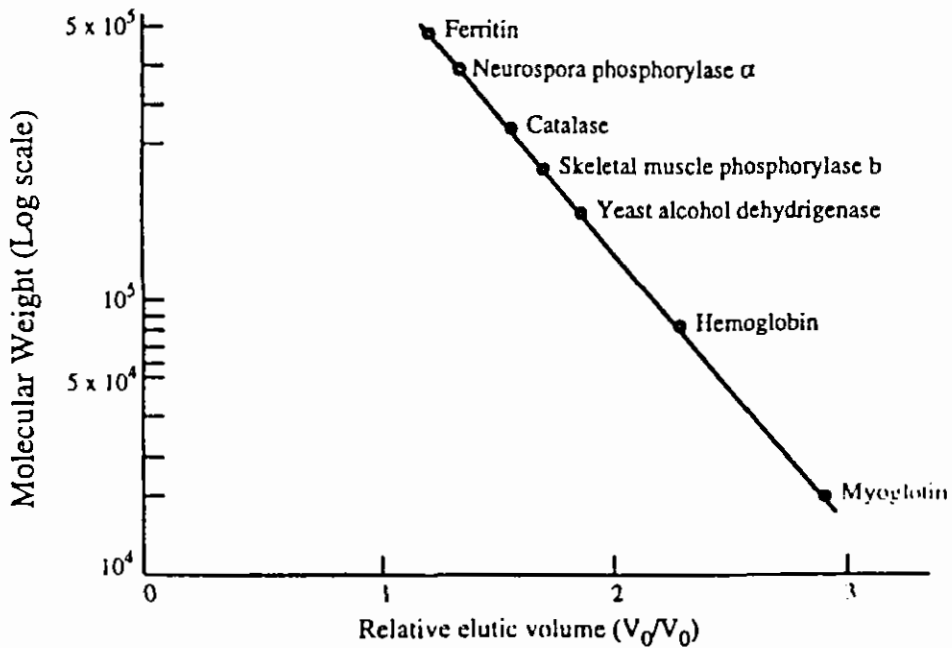


(1)



(ب)
الشكل (7 - 21)

- (ا) توضيحات تخطيطية كثقوب دقيقة الهلام .
 (ب) الفصل لثلاثة أنواع من الجزيئات ذات الأحجام المختلفة.
 (ج) نموذج الشطف.
 عن Biochemical calculation Segal



الشكل (7 - 22)

احتساب الأوزان الجزيئية لبعض البورتيئات القياسية باستعمال السفاديكس من النوع G—200 ويمثل V_0/V_e حجم الشطف لبروتين معين نسبة حجم الشطف لجزيئة كبيرة تطرد كلياً من البروتين. عن Biochemical calculation Segal

الجدول (7 - 3)

مدى التجزئة (Fractionation range)	نوع الهلام
وحدات الوزن الجزيئي	
أ - السيفادكس (الدكستران المرتبط عرضياً)	
0---700	G---10
0---1.500	G---15
1.000---5.000	G---25
1.500---30.000	G---50
3.000---80.000	G---70
4.000---150.000	G---100
5.000---300.000	G---150
5.000---600.000	G---200
ب - الاكريلاميد المرتبط عرضياً	
5.000---250.000	S---200
10.000---1.500.000	S---300
10.000---2.000.000	S---400
4.000---20.000.000	S---500
500.000---100.000.000	S---1000
ج - الاكاروز	
70.000---40.000.000	2B
60.000---20.000.000	4B
10.000---4.000.000	6B

الوزن الجزيئي بطريقة الضغط الازموزي :

عندما يفصل المحلول عن المذيب النقي بواسطة الغشاء النافذ للمذيب وليس إلى المذاب، تتحرك جزيئات المذيب خلال الغشاء إلى المحلول، ويسمى الضغط الذي يجب استعماله لمنع مرور جزيئات المذيب بالضغط الازموزي (π). ويعتمد هذا الضغط على

تركيز المذاب ودرجة حرارة المحلول وأن العلاقة تشبه تلك المستعملة للغازات :

$$\pi V = nRT$$

π الضغط الازموزي ويقدر بالجو (atm).

V = حجم المحلول بالالتر (Liters).

n = عدد مولات المذاب .

R = ثابت الغاز (0.0821 لتر / جو / مول - K^0) (K^0 - 0.0821 Liter- atm / mole - K^0)

T = درجة الحرارة المطلقة

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

$$\pi = M R T$$

M = مولاري للمحلول

ويمكن قياس الوزن الجزيئي للمذاب (البروتين) من قياس الضغط الازموزي π .

$$\pi V = \frac{Wtg}{MW} RT$$

يعتقد ان المحاليل المخففة جداً، حيث لا يحصل أي التحامات بين دقائقها أو بين

الدقائق والمذيب، تستعمل العلاقة التالية :

$$\pi V = nRT$$

لذا، فالمحاليل المركزة نسبياً يمكن استعمالها للحصول على قياسات جيدة للـ π

وعادة، فقيمة π التي يتم قياسها يجب تصحيحها للحالة غير المثالية ويتم ذلك برسم

العلاقة π/C (القوة الاسموزية الخاصة أو الناقصة)، ضد C ، وبالتالي

إسقاطه "extrapolating" إلى الصفر. ويمكن عندئذ قياس الوزن الجزيئي باستخدام

المعادلة التالية :

$$MW = \frac{RT}{(\pi/C) \quad C \longrightarrow 0}$$

مسألة :

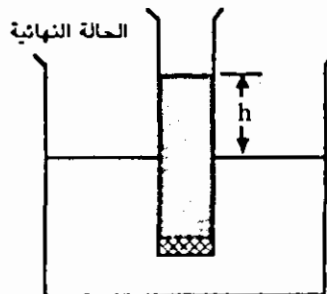
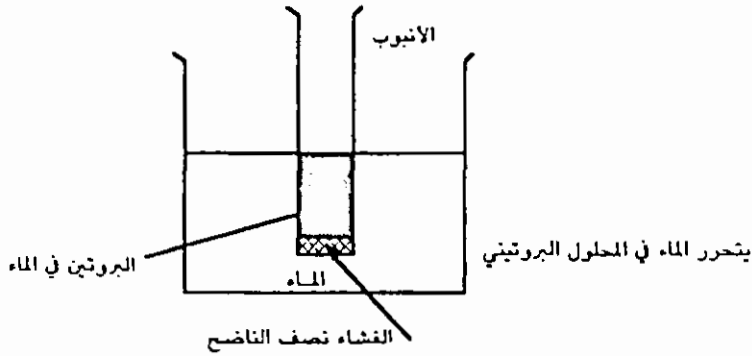
بدرجة حرارة 10 مئوية، يصبح الضغط الازموزي لمحلول بروتيني $10^{-3} \times 3.05$ جو
 جو $(3.05 \times 10^{-3} \text{ atm})$ ، وبتركيز 4 ملغم/سم³ و $10^{-3} \times 1.40$ جو بتركيز 2
 ملغم/سم³ احسب الوزن الجزيئي :

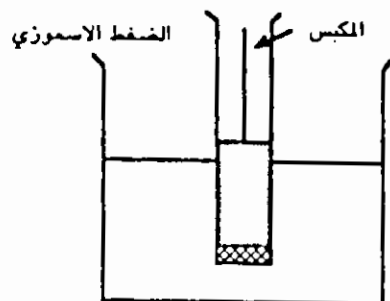
C	π	$\pi I/C$
7.625×10^{-4}	3.05×10^{-3}	4mg/ ml
7.00×10^{-4}	1.40×10^{-3}	2. mg/ ml
6.375×10^{-4}	—	at 0 mg/ ml

تقل قيمة π/C بـ 0.625×10^{-4} عند نقصان التركيز إلى 2mg/ml لذا فالمحلول
 المخفف بدرجة كبيرة جداً يصبح $\pi/C \times 10^{-4} \times 6.375$:

$$MW = \frac{RT}{(\pi/C) C} \rightarrow 0 = \frac{(0.0821) (283)}{6.375 \times 10^{-4}}$$

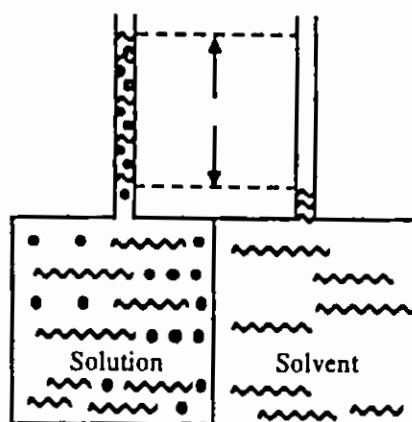
$$MW = 36.446$$



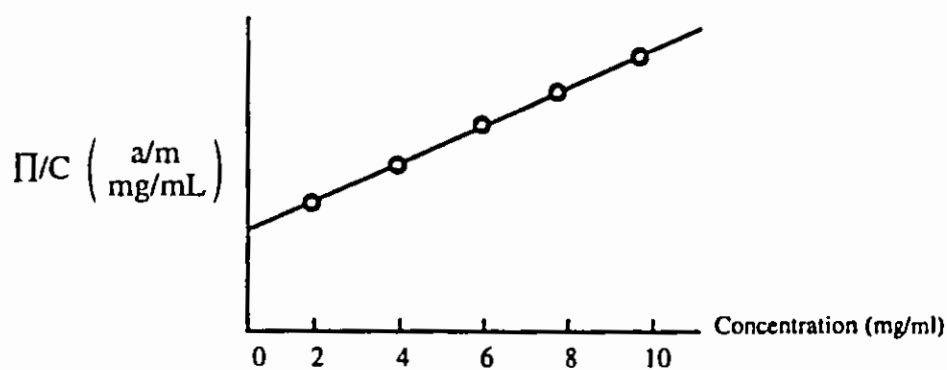


الاسموزية والضغط الاسموزي

الشكل (7 - 23)



Membrane (a)



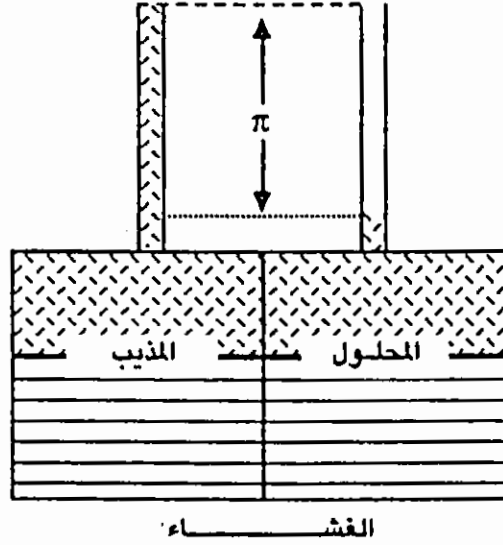
الشكل (7 - 24)

(b) تصحيح الحالة غير المثالية للمحلول

(a)

عن Biochemical calculation Segal

الشكل (7 - 25)



قياس الوزن الجزيئي من سرعة الترسيب

Molecular weight from sedimentation velocity

يمكن حساب الوزن الجزيئي للبروتين باستعمال النابذة ذات السرعة العالية UL tracentrifugation. وتعتمد على تركيز البروتينات ذات الأوزان العالية بصورة أسرع من ذات الأوزان الجزيئية الواطئة. وبها يمكن استعمال المعادلة التالية :

$$MW = \frac{RTs}{D(1 - \nabla_{ps})}$$

حيث بذلك يمكن قياس الوزن الجزيئي للبروتين والجزيئات العيانية الأخرى من دراسات السرعة الفائقة بالنبذ وفق المعادلة نفسها :

$$MW = \frac{RTs}{D(1 - \nabla_{ps})}$$

والتي يكون فيها :

R = ثابت الغاز (Gas constant) :

$$(8.314 \times 10^7 \text{ ergs mole}^{-1} \text{ degree}^{-1})$$

T = درجة الحرارة المطلقة (K°) (absolute temp).

D = معامل الانتشار (Diffusion coefficient) (cm²/ sec).

= كمية المركب الذي ينتشر بالثانية خلال مساحة قدرها 1 سم² (lcm²) بوحدة

تركيزية متدرجة (1 مول أكبر في أحد جانبي الغشاء).

\bar{V} = الحجم التفاضلي للجزيئة العيانية (عكس الكثافة).

ps = كثافة المذيب (sedimentation coefficient).

s = معامل التركيز (الترسيب).

عوامل سرعة التركيز

سرعة التركيز - الانتشار Sedimentation velocity- diffusion

تتركز الجزيئات في محاليلها عند استعمال قوة النبذ centrifugal force وتعتمد

سرعة التركيز على:

أ - صفات الجزيئات المترسبة وتتضمن :

1 - الحجم Size.

2 - الشكل shape .

3 - كثافة الجسم density.

ب - صفات المذيب ومنها:

1 - الكثافة.

2 - اللزوجة.

ج - القوة المستعملة في عملية النبذ.

أما الجزيئات المترسبة فهي على أنواع :

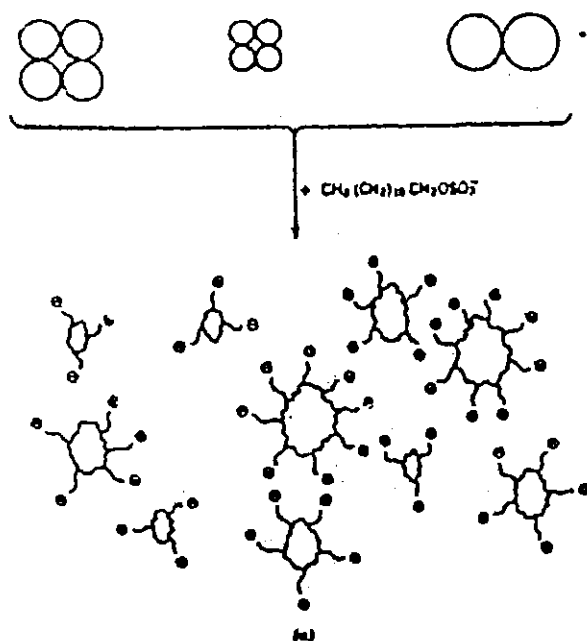
أ - الجزيئات الكبيرة : ويمكن تركيدها بقوة نبذ مركزية فائقة السرعة.

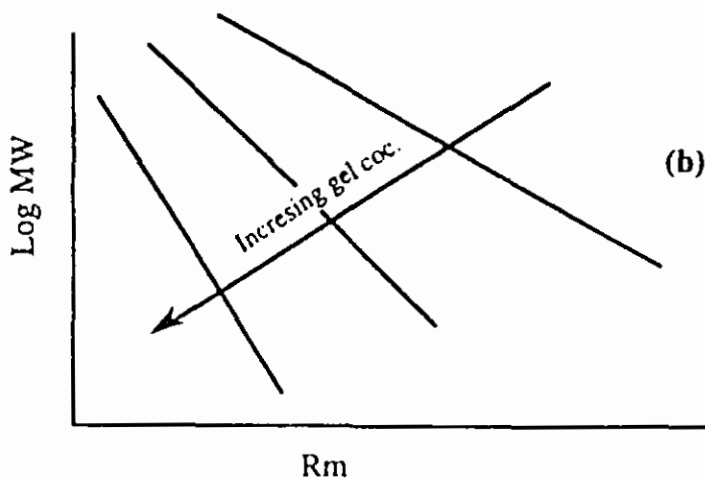
ب - لا تترسب الجزيئات الصغيرة بأجهزة النبذ المتوفرة في المختبرات.

الوزن الجزيئي بطريقة الترحيل الكهربائي من النوع (SDS)

يؤثر الصوديوم ودودسيل سلفات (SDS Sodium dodecyl sulfate) وهو منظف انيوني على التركيب الرباعي للبروتينات ويفصلها إلى وحدات ثانوية، ويرتبط الـ SDS بالجزئيات بصورة قوية، وبالتالي يزيل الشحنة الأصلية الموجودة على البروتين .

يتجه البروتين SDS خلال عملية الترحيل الكهربائي إلى القطب الموجب بنسبة $\frac{\text{الشحنة}}{\text{الكتلة}}$ المتشابهة، وعندما يتم الترحيل الكهربائي على هلام الاكريلاميد المتعدد تعتمد حركة المعقد البروتين SDS بصورة محددة على حجمه، وبالتالي فالترحيل الكهربائي الهلامي باستعمال الـ SDS هو عبارة عن ترشيح هلامي بمجال هلامي كقوة دافعة. يمكن تحضير منحنى قياسي باستعمال بروتينات ذات أوزان جزيئية معروفة كوحداتها.





الشكل (7 - 26)

(a) تجزئة التركيب البنائي الرباعي بواسطة الـ SDS . يرتبط الأخير للوحدات الإضافية بصورة قوية مزيلاً الشحنة الأصلية على البروتين، وبالتالي، فإن جميع المعقدات البروتين - SDS التي تتكون تحمل نفس النسبة وهي $\frac{\text{الشحنة}}{\text{الكتلة}}$.

المصادر

- (1) Lehninger Principles of Biochemistry worth Publishers, Inc. 1982 .
- (2) Text Book of Biochemistry by West and Todd.
- (3) Biochemical culculations 2nd edition Irwim H. Segal 1976.
- (4) Text Book of Biochemistry with clinical correlations Thomas M. Devlin 1986.
- (5) Physical Biochemistry, applications to Biochemistry and Molecular biology.
- (6) Physical Biochemistry David Freifelder W.H. Freeman and Co.
- (7) الكيمياء الحياتية/تأليف الدكتور رياض رشيد سليمان/ الدكتور سامي عبد المهدي المظفر 1985.
- (8) Biochemistry, Geoffrey Zubay, Macmillan Publishing Company, Second edition, 1988.

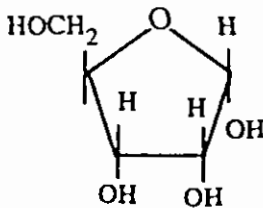
الفصل الثامن
الأحماض النووية

8 - 1 تقديم

الأحماض النووية مركبات ذات وحدات جزيئية متعددة تسمى بمقررات الكائنات الحية الوراثة، ولا تتركز هذه الأحماض في النواة فقط بل توجد أيضاً في الساييتوبلازم متحدة مع البروتينات مثل الهستون أو البروتينات مكونة البروتينات النووية.

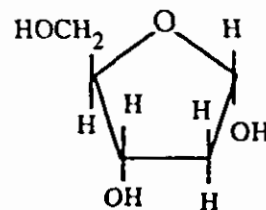
تحتوي الأحماض النووية بصورة تقريبية على 15 - 16% نترجين و 9 - 10% فوسفور، ويولد التحلل المائي الكامل للأحماض النووية خليطاً من البيورينات (Purines)، والبيريدينات (Pyrimidines)، والسكريات [الرايبوز (Ribose)]، أو الديوكسي رايبوز (Deoxy ribose)، وحامض الفوسفوريك، أما عند التحلل المائي الجزئي Partial hydrolysis فمن الممكن الحصول على النكليوتايدات Nucleotides والنكليوسايدات Nucleosides. ويتكون كل نكليوسايد Nucleoside من القاعدة النتروجينية والسكر، أما النكليوتايد فيعطي عند تحلله المائي القاعدة النتروجينية والسكر وحامض الفوسفوريك (انظر الشكل 8 - 1 و 8 - 2).

تقسم الأحماض النووية بصورة عامة إلى نوعين : الأول يسمى د.ن.أ (Deoxy ribonucleic acid) DNA والمكون لنواة الخلية، والثاني (Ribonucleic acid) (ر.ن)، والذي يتمركز بصورة رئيسية في ساييتوبلازم الخلية. يتكون كل من هذين الحامضين ر.ن.أ (RNA) والـ د.ن.أ (DNA) من سلسلة طويلة من النكليوتايدات والديوكسي نكليوتايدات والتي تتركب من السكر والفوسفات اللاعضوي والقواعد النتروجينية. وبالنسبة إلى السكر (الرايبوز) الموجود في الـ ر.ن.أ (RNA) فهو شكل (D)، وسكر الـ د.ن.أ (DNA) شكل الديوكسي رايبوز D-Deoxy ribose، وتعود تسمية هذين الحامضين النوويين إلى نوع السكر الخماسي الموجود (انظر إلى أشكال Haworth) لأنواع السكر الموجودة في الأحماض النووية في الشكل (8 - 1).



D - ribose

الرايبوز بشكل D من نوع الفا الموجود في الـ ر.ن.أ DNA فقط

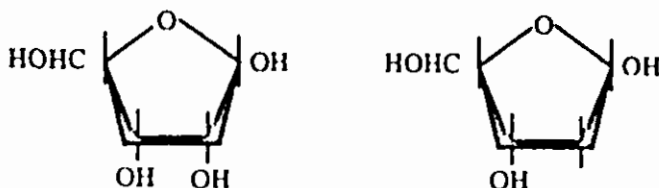


D - Deoxy ribose

الديوكسي رايبوز بشكل من نوع الفا الموجود في الـ د.ن.أ (DNA) فقط

الشكل (8 - 1)

اشكال هورات Haworth لانواع السكر الموجودة في الأحماض النووية



استناداً إلى ما ذكرناه، يطلق على الوحدات أحادية الجزيئة للأحماض النووية [ر.ن. 1 حامض الرايبونكلييك (Ribonucleic acid) و (د.ن. 1 حامض الديوكسي رايبونكلييك (Deoxyribonucleic acid)] : النكليوتيدات، والديوكسي نكليوتيدات بالتعاقب، حيث تتكون من القاعدة البيورينية أو البيريميدينية والسكر الخماسي (الرايبوز أو الديوكسي رايبوز) والفوسفات المتصلة بالنهاية 5' للسكر.

وعند اتصال القاعدة النتروجينية عن طريق الآصرة الكلايكوسيدية إلى الموقع رقم (1) للرايبوز أو الديوكسي رايبونكليوسايد يتكون الرايبونكليوسايد والديوكسي رايبونكليوسايد وبالتعاقب.

8 - 2 القواعد النتروجينية

توجد القواعد النتروجينية الرئيسية التالية في معظم جزيئات الأحماض النووية (الـ د.ن. 1، والـ ر.ن. 1) وهي :

1 - الثايمين.

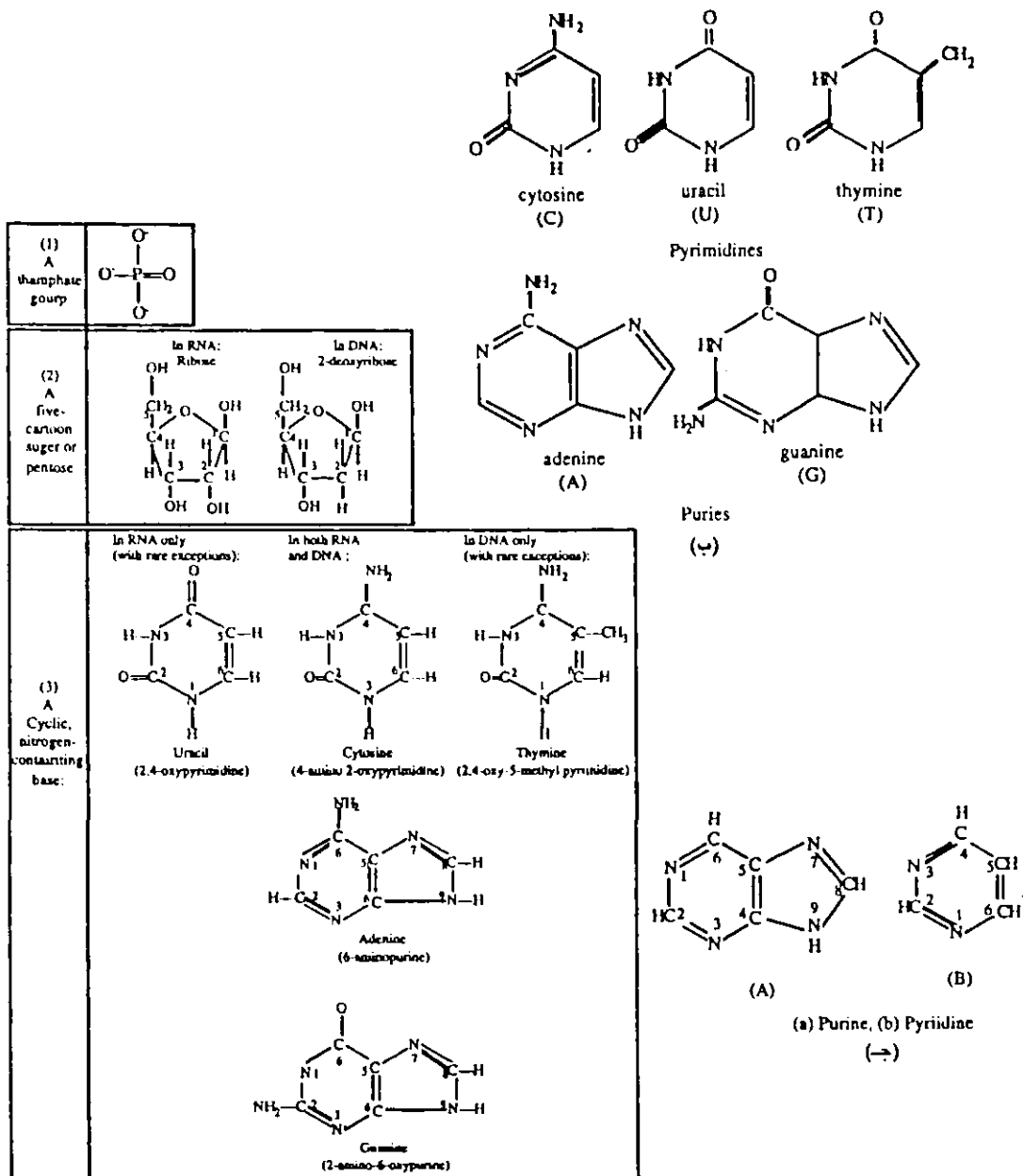
2 - اليوراسل.

3 - الكوانين.

4 - الساييتوسين.

5 - الادينين.

حيث يحتوي الـ ر.ن. 1 على الادينين والكوانين كقواعد بيورينية، والساييتوسين واليوراسل كقواعد بيريميدينية، أما في الـ د.ن. 1 فيوجد الثايمين عوضاً عن اليوراسل.



(2.8) الشكل

التركيب البنائية لمكونات الاحماض النووية

ا - الفوسفات

ب - الرايبوز - الديوكسي رايبوز

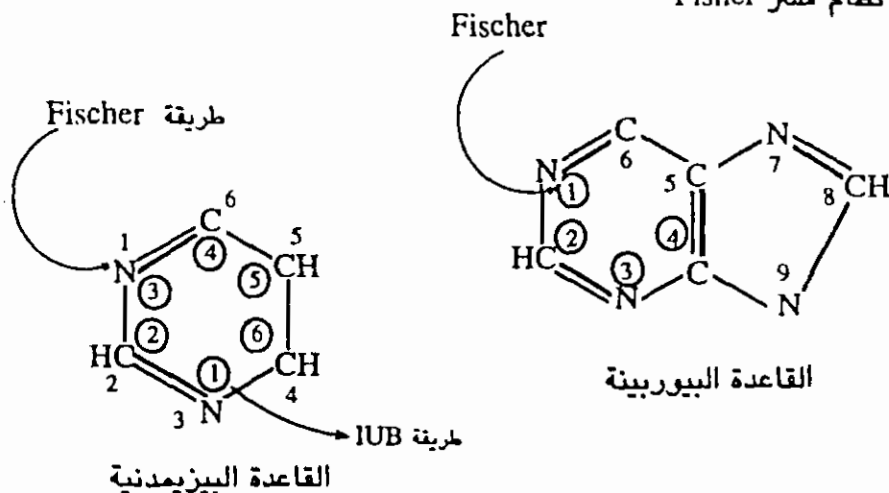
ج - القواعد النتروجينية

وتوجد القواعد الرئيسية المذكورة في الشكل (2.8) في معظم جزيئات الـ د. ن. ١ DNA والـ ر. ن. ١ RNA وتشكل أساساً للدراسة، حيث يحتوي الـ ر. ن. ١ على الادينين والكوانين كقواعد بيورينية، والساييتوسن واليوراسل كقواعد بيريميدينية. أما في الـ د. ن. ١ DNA فعوضاً عن اليوراسل يوجد الثايمين، إضافة إلى ذلك فهناك في الـ د. ن. ١ DNA كمية صغيرة من القاعدة (5 - ميثيل سايتوسن) (5-Methyl Cytosine). وترقم هذه القواعد حسب الرسوم التالية بطريقتين :

1 - نظام (نظام الاتحاد العالمي للكيمياء الحياتية)

(Internal Union of Biochemistry) IUB

2 - نظام فشر Fisher



القواعد النتروجينية البيورينية Purine Bases

يحتوي البيورين (Purine) على حلقة سداسية (البيريميدين Pyrimidine) متصلة بحلقة خماسية (حلقة الاميدازول Imidazole)، ويعتبر كل من الادينين والكوانين القاعدة الأساسية للأحماض النووية. ومن البيورينات المهمة الأخرى غير الموجودة في الأحماض النووية هي :

ب - الهايپوزانثين.

١ - حامض اليورك.

ج - N - داي ميثيل كوانين.

د - 1 - ميثيل - هايپوزانثين.

وهناك العديد من المتشابهات البيورينية التي لا تدخل كمكون للأحماض النووية، إلا أنها تساهم بأدوار خاصة ومنها :

١ - الكافيين Caffeine : 1 , 3 , 7 ثلاثي مثيل الزانثين (1, 3, 7- Trimethyl Xanthine) التي تنتشر في القهوة والشاي والنباتات الأخرى.

ب - الثيبرومين Theobromine : ويوجد في الشاي والكاكاو.

8 - 3 القواعد البيريميدينية Pyrimidine Bases

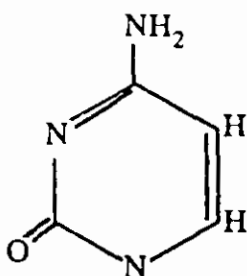
إن أكثر هذه القواعد انتشاراً في الأحماض النووية هي :

١ - اليوراسيل Uracil

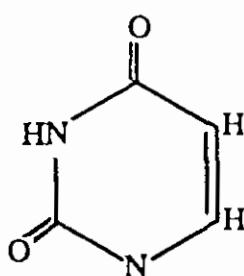
٢ - الثايمين Thymine

٣ - السيتوسين Cytosine

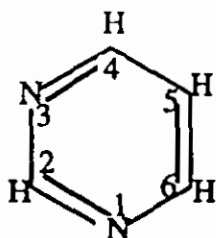
ويوجد السيتوسين في كل من الـ ر.ن.١ (RNA) والـ د.ن.١ (DNA)، أما اليوراسيل فموجود في الـ ر.ن.١ (RNA) فقط، بينما يوجد الثايمين Thymine في الـ د.ن.١ (DNA).



السيتوسين Cytosine
٢ - أكسي - ٤ - أمينو بيريميدين
2-Oxy-4-Amino Primidine



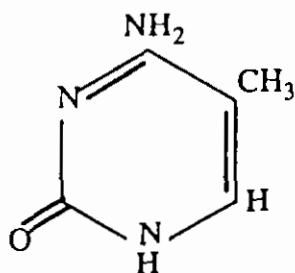
اليوراسيل Uracil
٢,٤ داي أكسي بيريميدين
2,4 Dioxy rimidne Primidine



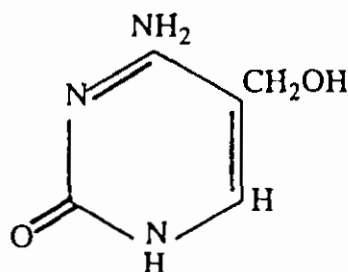
Pyrimidine

أما البيريميدينات الأخرى الأقل انتشاراً فهي (5 - Methyl Cytosine) (5 - مثيل سايتوسين) و Cytosine المستخرجة من د.ن.أ (DNA) (جرثومة الحنطة)، وكذلك د.ن.أ (DNA) الموجودة في غدة الثايمس (Tymus) ولكن بتركيز قليل جداً .

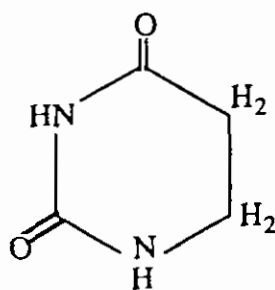
وعوضاً عن السايتوسين Cytosine فهناك قاعدة بيريميدينية تسمى بـ سايتوسين Cytosine (هيدروكسي مثيل) OH methyl الموجودة في فيروسات البكتريا، أما ر.ن.أ RNA الذائب فيوجد فيه داي هايدرويوراسل Dihydrouracil وكذلك السيدويوريدين Pseudouridine .



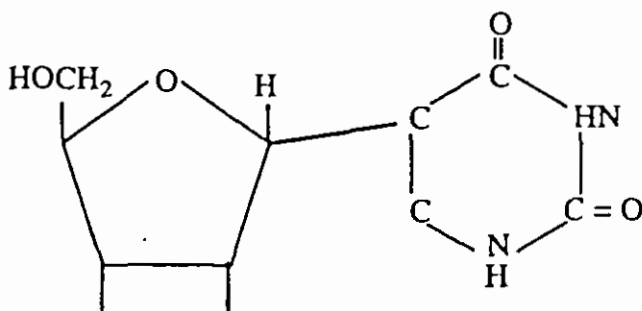
5 - Methyl cytosine



5 - OH Methyl cytosine

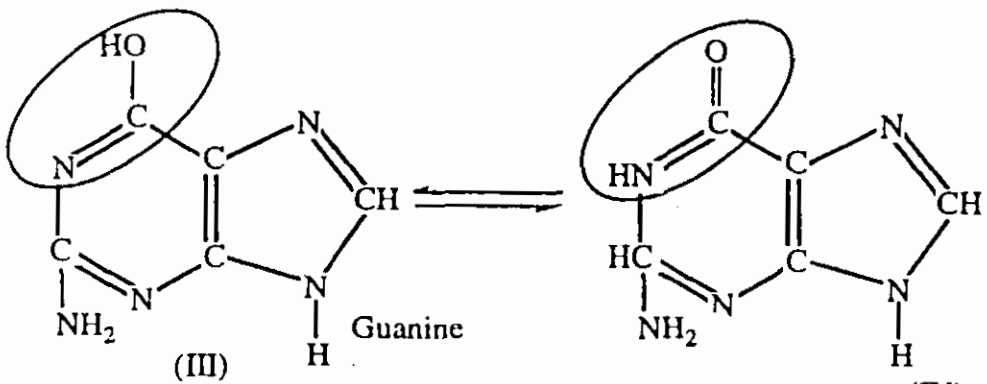
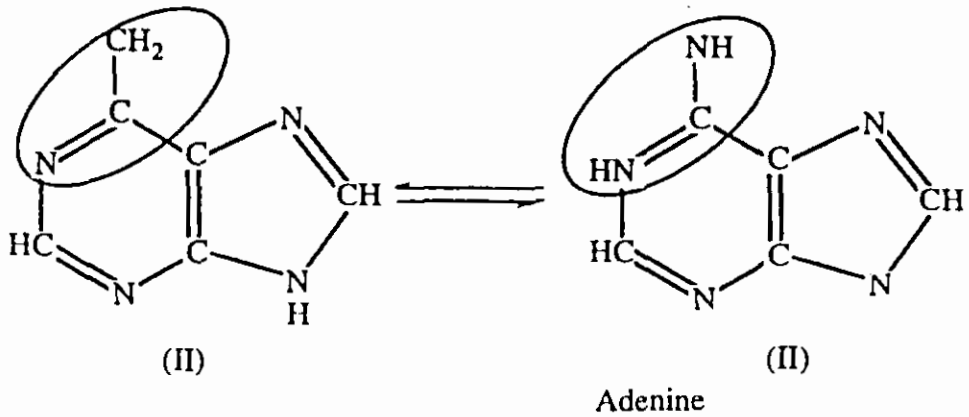


Dihydrouracil



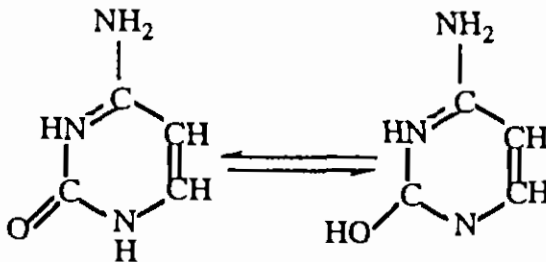
Pseudouridine

تتصف القواعد البيورينية والبيريميدينية بأنها غير ذائبة نسبياً في الماء فهي مركبات قاعدية ضعيفة يمكن أن تحدث بشكل توتجري أو أكثر معتمدة بذلك على الأس الهيدروجيني، فاليوراسل موجود بشكلين : اللاكتام (Lactam) واللاكتيم (Lactim) . الشكل (8 - 3) .

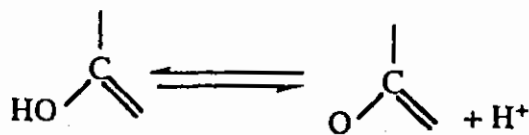


(IV) الأشكال التوتومية للقواعد البيورينية

(I) Amino , (II) Imino , (III) Enol , (IV) Keto



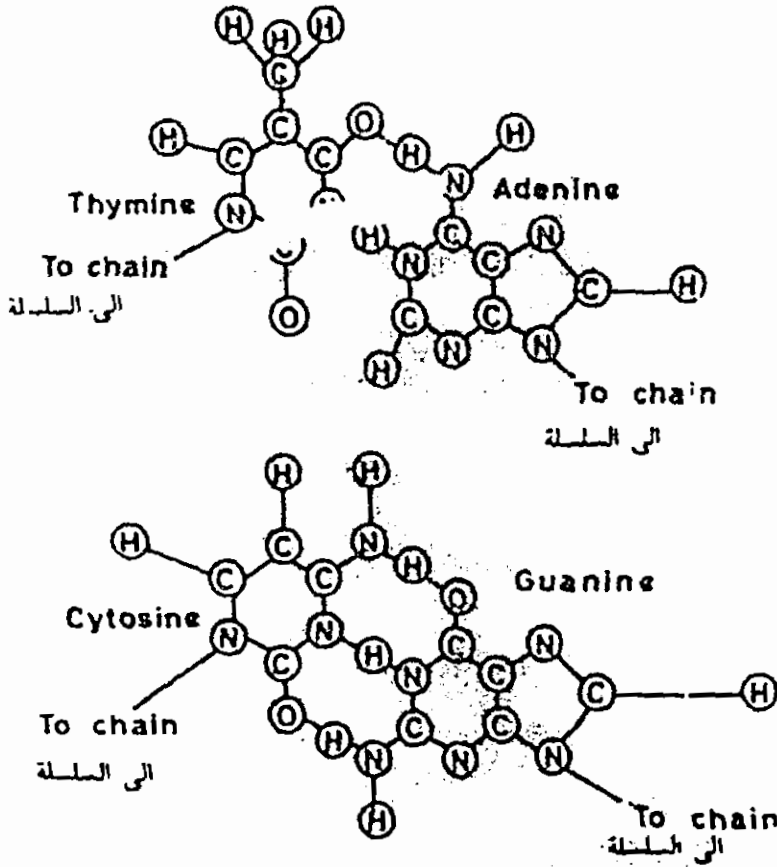
Keto—enol tautomerism in nucleotide base.
are in the enol form they can ionize.



الشكل (3 - 8)

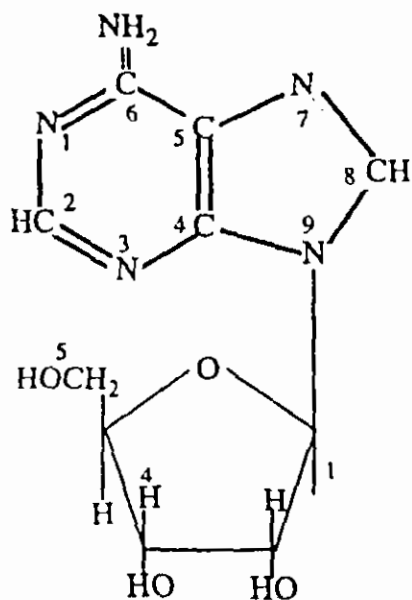
الأواصر الهيدروجينية والقواعد النيتروجينية

تؤثر الأواصر الهيدروجينية تأثيراً كبيراً في ثبات التركيب البنائي للحامض النووي حيث تتمكن (=) مع NH_2 من تكوين الأواصر الهيدروجينية وبالاخص بين الأدينين والثايمين والكوانين والساييتوسين (انظر الشكل 8 - 4).

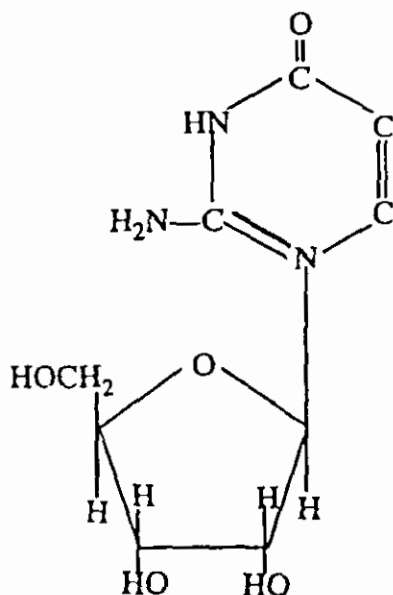


الشكل (8 - 4)

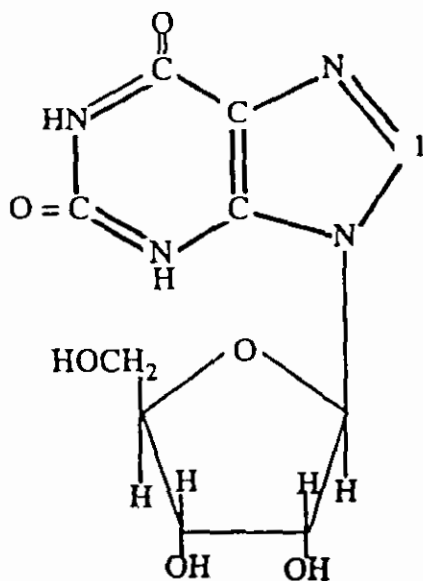
الأواصر الهيدروجينية بين زوجين من القواعد النيتروجينية
 أ - الثايمين مع الأدينين ب - الساييتوسين مع الكوانين



(I)



(II)



(III)

الشكل (5 - 8)

النكليوسايدات البيورينية الاساسية

(I) Adenosine (A, Ado)

الادينوسين

(II) Guanosine (G, Guo)

الكوانوسين

النكليوسايدات :

توجد النكليوسايدات بكميات صغيرة جداً في معظم الخلايا، كما إن النكليوسايدات أكثر ذوباناً في الماء من القواعد الحرة حيث يمكن فصلها وتشخيصها بالطرق الكروموتوغرافية، إضافة إلى ذلك فالنكليوسايدات مستقرة نسبياً في المحيط القاعدي، كما إن النكليوسايدات البيورينية سهلة التحلل المائي بواسطة الحامض لتكون السكر الخماسي والقاعدة، إلا أن النكليوسايدات البيريميديية تقاوم التحلل المائي الحامضي ويتم تحلل النكليوسايدات من كلا النوعين بواسطة الإنزيمات.

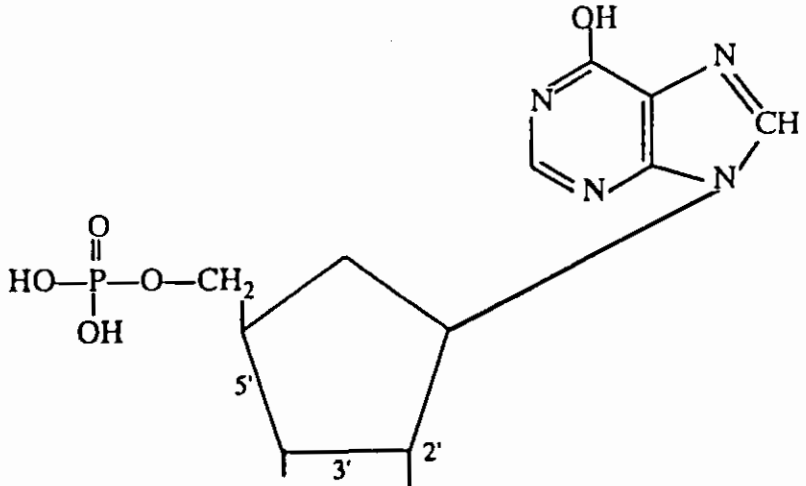
إلا أن هناك نكليوسايدات ذات أهمية حيائية إلا أنها لا توجد في الأحماض النووية نذكر منها بعض الأمثلة في الشكل (8 - 5) .

وهناك بعض النكليوسايدات التي تتواجد في الأحماض النووية (الشكل 8 - 8).

Nucleotides

4 - 8 - النكليوتايدات

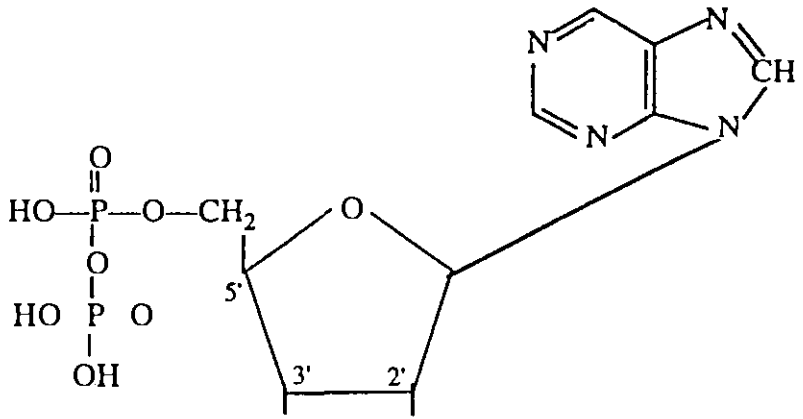
وهي استيرات النكليوسايد الفوسفاتية، وتتكون من أسترة ثلاثة مواقع هيدروكسيلية في الرايبوز بمجموعة الفوسفات (2', 5', 3') أما في الديوكسي رايبوز فهناك مواقع 3' و 5' حرة تحصل فيها الأسترة الفوسفاتية. وعندما تضاف مجموعة فوسفاتية واحدة نحصل على المركب التالي:



Inosine- 5- monophosphate (IMP)
Inosinic acid

الانوسين أحادي الفوسفات

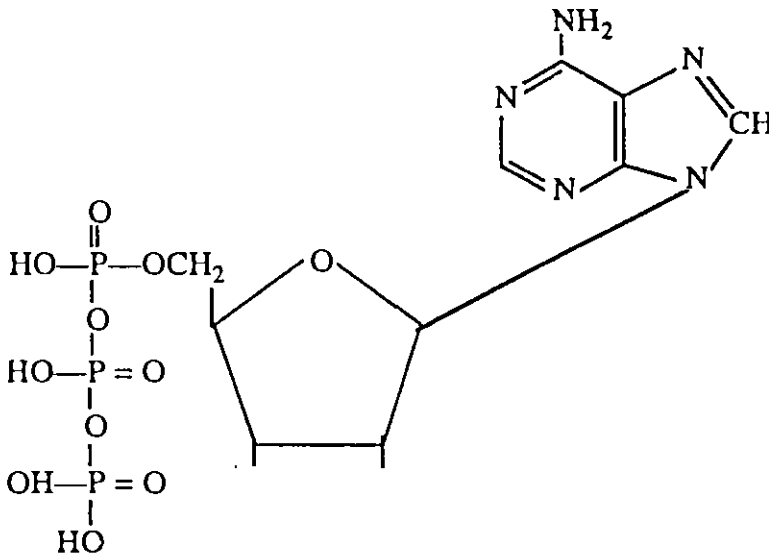
أما عند إضافة مجموعتين من الفوسفات فيكون المركب التالي:



Adenosine diphosphate (ADP)

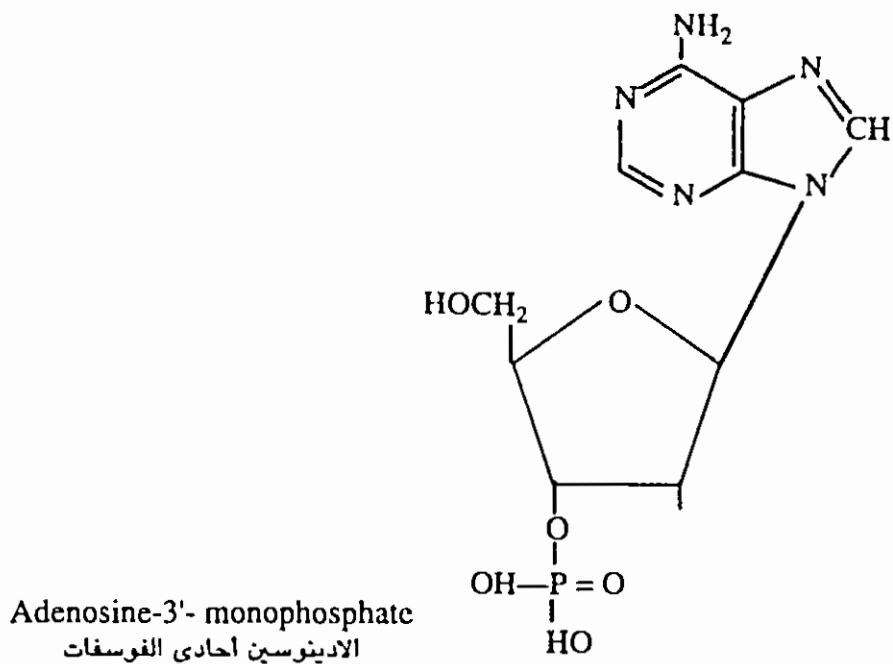
الادينوسين ثنائي الفوسفات

وأدناه بعض الأمثلة للاسترة الفوسفاتية حيث تختلف حسب عدد مجاميع الفوسفات ومواقعها لتعطي نكليوتايدات مختلفة.

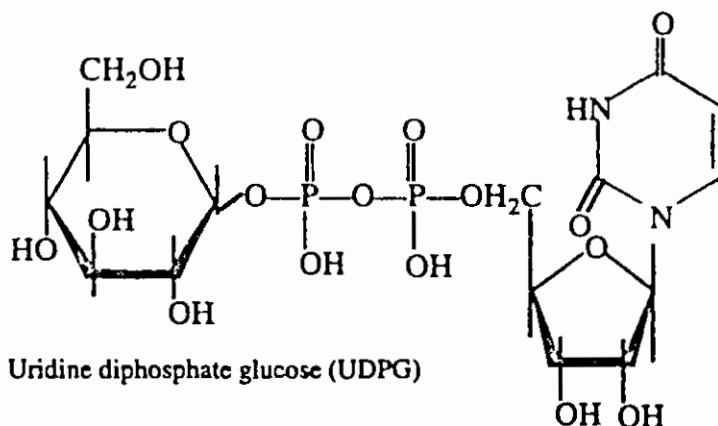


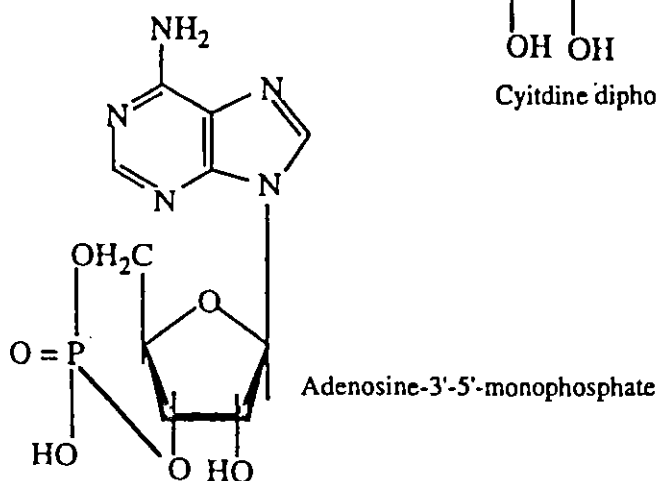
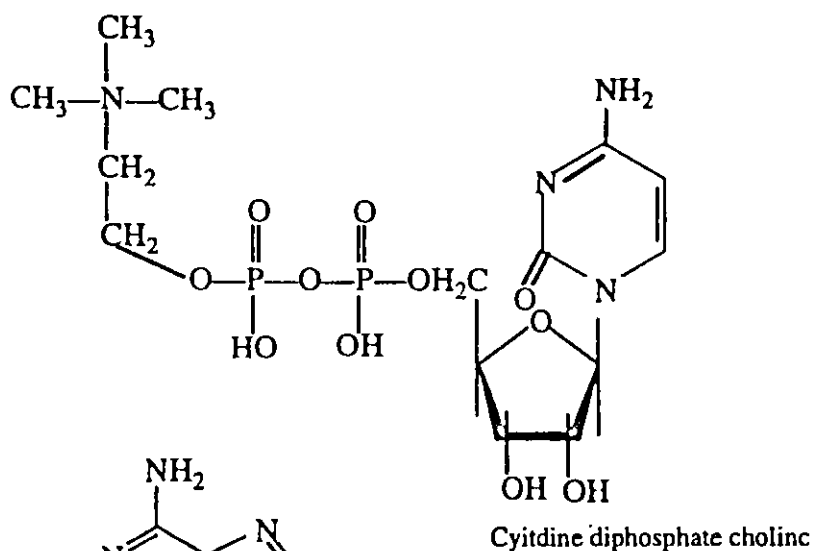
Adenosine triphosphate

الادينوسين ثلاثي الفوسفات



وهناك بعض أنواع النكليوتيدات التي لا تظهر في الأحماض النووية بل هي حرة تقوم بوظائف كيميائية متعددة (انظر الشكل 8 - 6) :



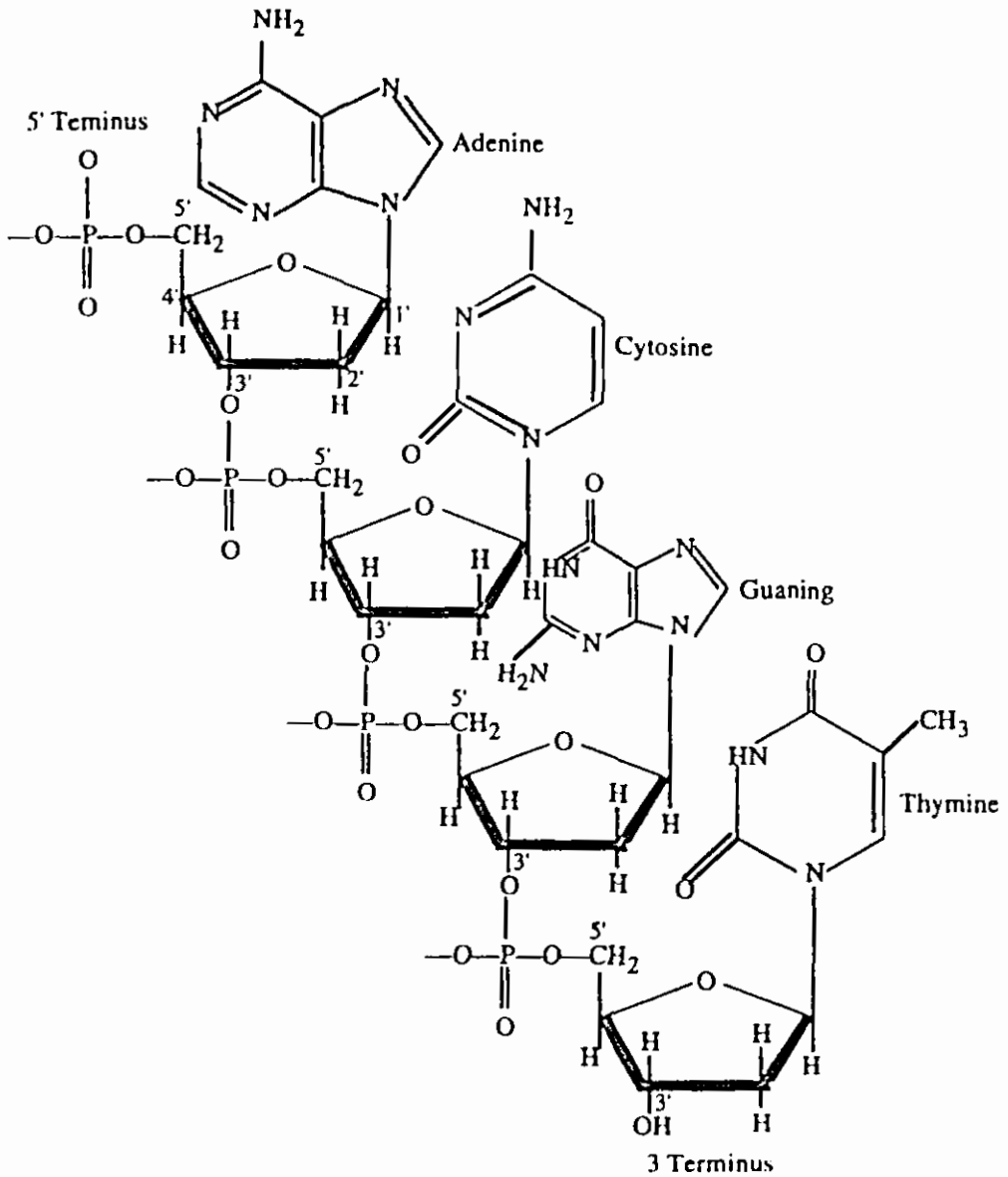


الشكل (6 - 8)

بعض النكليوتيدات التي لا تظهر في الأحماض النووية

النكليوتيدات المحدودة :

يمكن تسمية الشكل التالي من النهاية 5' إلى اليسار باتجاه اليمين de-
oxythymidyl, deoxyadenyl, deoxycytidyl, deoxyquanylyl



الشكل (7 - 8)

التركيب البنائي للنكليوتيد الرباعي "Tetranucleotide"

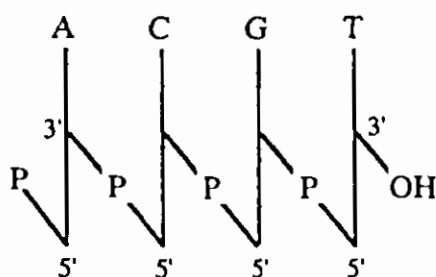
المكون من أربع وحدات نكليوتيدية

يمكن تسمية الشكل أعلاه من النهاية 5' إلى اليسار باتجاه اليمين :

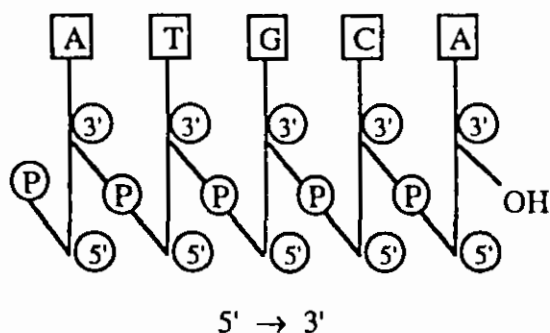
deoxythymidyl, deoxyadenyl, deoxycytidyl, deoxy quanylyl.

وتسمى بـ D A D C D G D T كما يمكن كتابة التركيب بطريقة مختصرة وفق

ما يلي :



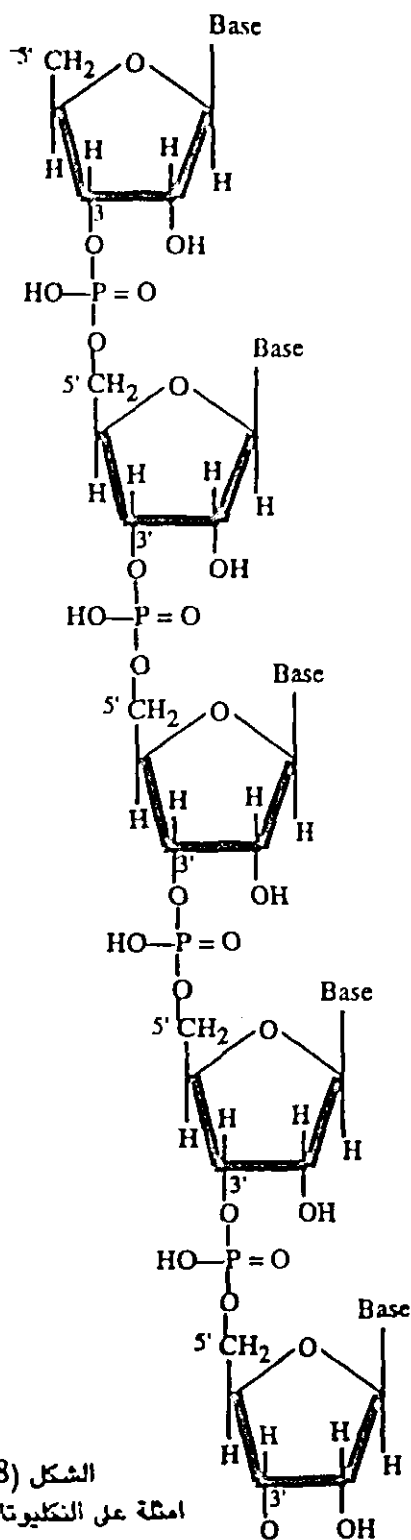
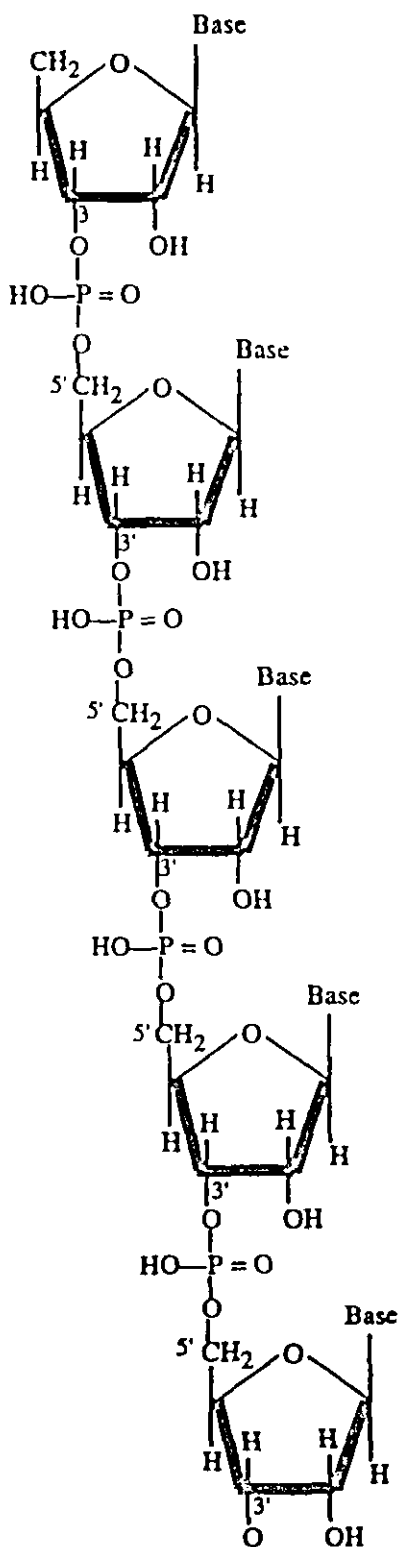
حيث يمثل الخط العمودي مجموعة الدوكسي رايبوز مع الموقع 5—OH في القعر و 3—OH في المنتصف ويمثل الخط الذي يربط الـ 3 و الـ 5 و الـ 5 في الأصرة الفوسفاتية ثنائية الاستر وتمثل P على الجانب الأيسر من الخط العمودي الفوسفات في الموقع 5 ، بينما الفوسفات في الـ 3 فتمثل بوضع مجموعة الفوسفات على الجانب الأيمن من العمود. وتمثل القواعد بمختصراتها (C, G, T, A) .



يكتب التركيب البنائي للشريط المنفرد بالنهاية 5 إلى اليسار والنهاية 3 إلى اليمين وباتجاه 3 → 5 ويمكن تمثيل الديوكسي رايبوز - كليتاييدات الخماسية بطريقتين:

1 - PATGCA

ب - PAPTPGPCPAP



الشكل (8 - 8)
امثلة على التكميوتات المحدودة

8 - 5 الأحماض النووية

الأحماض النووية مركبات ذات وحدات جزيئية عديدة تسمى بمقررات الكائنات الحية الوراثية، ولا تتركز هذه الأحماض في النواة فقط بل توجد أيضاً في الساييتوبلازم متحدة مع البروتينات مكونة البروتينات النووية (البروتينات البسيطة مثل الهستون أو البيروتامين).

تنظم الجينات (مقررات الكائنات الحية) في داخل الخلية أو الفيروس وبصورة خطية على جزيئات طويلة من الأحماض النووية (د.ن.أ) تسمى بالكروموسومات. تحتوي الخلية بدائية النواة (البكتريا والأشنيات الخضراء الزرقاء) على جزيئة منفردة من الـ د.ن.أ، أما الفيروسات فهي جينات محفوظة في غلاف بروتيني مغطى بغشاء تتكاثر ضمن الخلية المضيف.

أما الجينومات (المحتوى الوراثي الكلي) للخلايا بدائية النواة وكذلك الفيروسات فهي ذات نسخة واحدة فقط من كل جين بالخلية وإن معظم الخلايا حقيقة النواة من النوع ذي النسختين حيث إن الجين يمكن أن يوجد بحالة اليلين متشابهين أو مختلفين، والآخرية إما أن تكون متغلبة أو متنحية .

تحتوي بعض الخلايا على الـ د.ن.أ خارج الكروموسوم مثل البلازميدات الموجودة في البكتريا وبعض الخلايا حقيقية النواة أو في الماييتوكوندریا أو الكلوروبلاست.

تتكون الأحماض النووية من نكليوتايدات مرتبطة ببعضها مكونة سلاسل تختلف أطوالها تبعاً لعدد النكليوتايدات، ويحدث الارتباط بين وحدة حامض فوسفوريك أحد النكليوتايدات مع مجموعة هيدروكسيل من النكليوتايد التالي له.

فالأحماض النووية بصفة عامة هي مركبات عديدة النكليوتايدات وتختلف من حيث نوع وحدة السكر ونوع القواعد الداخلة في تكوين نكليوتايداتها وتقسم إلى نوعين أساسيين تبعاً لنوع وحدة السكر:

أ - حامض نووي رايبوزي (الـ ر.ن.أ) (RNA) (Ribonucleic acid).

ب - حامض نووي ديوكسي رايبوزي (الـ د.ن.أ) (DNA) (Deoxy ribonucleic acid).

تتكون آصرة الفوسفات ثنائية الإستر (Phosphodiester, 3', 5') التي تربط وحدات الرايبوز D-ribose في الـ ر.ن. أ (RNA) و (الديوكسي رايبوز) 2- Deoxy-1- ribose في الـ د.ن. أ (DNA) إضافة إلى ذلك فالأحماض النووية تحتوي على وحدات نسميها نكليوسايدات Nucleosides (القاعدة النروجينية + السكر) والنكليوتايد (القاعدة النروجينية + السكر + الفوسفات). وعند ربط 2 - 20 نكليوتايد نحصل على النكليوتايدات المحدودة، أما في الاتحادات الأكبر فنحصل على النكليوتايدات المتعددة Polynucleotides.

مقارنة تركيبية بنائية بين أنواع الأحماض النووية:

تقسم الأحماض النووية بصورة عامة إلى :

أ - الـ ر.ن. أ (RNA) (Ribonucleic acid) :

ويتمركز في سايتوبلازم الخلية .

ب - الـ د.ن. أ (DNA) (Deoxy ribonucleic acid) :

المكون لنواة الخلية

ر.ن. أ	د.ن. أ
يوجد في داخل النواة وخارجه	(1) يوجد في النواة بصورة رئيسية
يحتوي على السكر (الرايبوز)	(2) يحتوي على السكر (ديوكسي رايبوز)
يحتوي على القواعد: اليوراسل، والسايروسين، والكوانين، والادينين	(3) يحتوي على القواعد: الثايمين، السايروسين، والكوانين، والادينين.

تقسم الأحماض النووية من الناحية التركيبية إلى :

1 - الأحماض النووية ذات الشريط المزدوج: وتمثل عادة بالـ د.ن. أ والـ ر.ن. أ ذات الشريط المزدوج.

2 - الأحماض النووية ذات الشريط المنفرد: وهي الأحماض التي لا تزودج بها القواعد

لعدم وجود شريط متمم "Complementary strand"، إلا أنها قد تحتوي على شريط منفرد فيه مناطق حلزونية قصيرة تتكون من ازدواج القواعد بينها.

أنواع الأحماض النووية:

هناك نوعان من الأحماض النووية:

(1) الـ د. ن. أ (DNA).

(2) الـ ر. ن. أ (RNA).

يختلف المجموع الكلي للـ ر. ن. أ لكل نسيج من نفس الكائن الحي ويختلف من كائن حي إلى آخر وأن نسبة $\frac{\text{د. ن. أ}}{\text{ر. ن. أ}}$ تختلف في خلايا مختلف الأنسجة بينما نسبة $\frac{\text{ر. ن. أ}}{\text{بروتين}}$ فهي ثابتة في الأنسجة المختلفة لنفس الكائن الحي.

أما كمية الـ د. ن. أ لنواة نسيج ما فهي مختلفة من كائن حي إلى آخر وإن كمية الـ د. ن. أ من أنسجة مختلفة لنفس الكائن الحي ثابتة.

ويصل الوزن الجزيئي للجزيئة المنفردة للـ د. ن. أ في بكتريا الاي كولاي إلى 10×10^9 وأن د. ن. أ للخلية الحيوانية أكبر بكثير من البكتيريا كما أن مجموع الوزن الجزيئي للـ د. ن. أ من كروموسومات الخلية المنفردة قد يصل إلى 10^{11} أو 10^{12} . وتعود معظم الصفات الحياتية والفيزيائية للأحماض النووية إلى الملامح التركيبية لها.

الـ د. ن. أ (DNA)

طبيعة ووظيفة الـ د. ن. أ وموقعه الخلوي

(1) يحتوي الـ د. ن. أ على المعلومات الوراثية الأساسية لجميع الخلايا الحية، ويتحدد موقع الـ د. ن. أ في مركز النشاط الوراثي للخلية، وفي الخلايا بدائية النواة (البروكاريوت) وهو الذي لا يملك نواة محددة. يتوزع النشاط الوارث في جميع أنحاء الخلية، بينما يوجد معظم الـ د. ن. أ في الخلايا حقيقية النواة متحداً في النواة

مع بروتين الهستون مكوناً الكروماتين والذي يعبر عن نفسه خلال بعض المراحل المعينة لانقسام الخلية بـكروموسومات زوجية منفصلة.
وتنتظم في الالياف الكروموماتينية الموجودة في النواة المحاطة بنظام غشائي مزدوج ومعقد.

(1) وظائف الـ د. ن. أ

(أ) يقوم الـ د. ن. أ بـخزن المعلومات الوراثية الكاملة المطلوبة لتخصيص التركيب البنائي لجميع البروتينات والـ ر. ن. أ المختلفة.
(ب) برمجة البناء الحياتي الخلوي والمكونات النسيجية استناداً إلى عاملي الوقت والمكان.

(ج) قياس نشاطات الكائن الحي خلال دورة الحياة.

(د) تحديد الشخصية الفردية للكائن الحي.

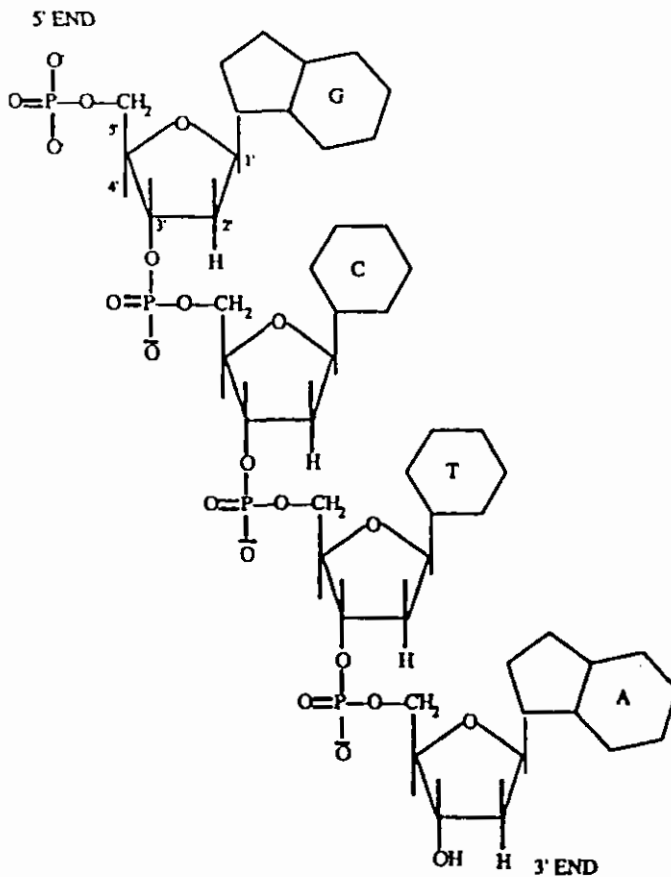
(2) تتميز سلسلة الـ د. ن. أ بكونها طويلة جداً تتكون من عدة آلاف من الديوكسي رايبونكليوتايدات (Deoxyribonucleotides) ذات الأنواع الأربعة متسلسلة بطريقة خاصة في كل كائن حي، كما تتميز بكونها تشكل تركيباً حلزونياً مزدوجاً.

يتميز الكروموسوم في الخلايا بدائية النواة بكونه جزيئة كبيرة منفردة من الـ د. ن. أ مركزة في منطقة النواة المسماة بالنكليود (Nucleoid).

(3) تحتوي الخلايا حقيقية النواة على العديد من جزيئات الـ د. ن. أ كل واحدة منها أكبر من جزيئة الـ د. ن. أ المنفردة الموجودة في الخلايا بدائية النواة والجدير بالذكر أن جميع أشكال الحياة والتي تتضمن الكائنات الحية متعددة الخلايا، وأحادية الخلية، والفيروسات تحمل الـ د. ن. أ كمادة وراثية.

تختلف الأنواع الحية بكمية الـ د. ن. أ التي تحملها وعدد الكروموسومات، فمثلاً البكتريا الأكثر انتشاراً تحمل كروموسوماً دائرياً منفرداً وتحتوي على 4×10^6 من أزواج القواعد، بينما تحتوي نواة الخلية البشرية على 6×10^9 من أزواج القواعد،

تتوزع على 23 زوجاً من الكروموسومات الخطية، بينما تحتوي المايوتوكوندرية البشرية على كروموسوم دائري صغير. وبينما تكون كروموسومات النواة مسؤولة عن معظم البروتينات التي تتولد في الخلايا البشرية، نجد أن كروموسومات المايوتوكوندرية تحتوي على الوحدات الوراثية المسؤولة عن بناء البروتينات الموجودة في المايوتوكوندرية. تحتوي كل خلية من الكائنات الحية متعددة الخلايا على نفس كمية الـ د. ن. أ، وإن محتوى الـ د. ن. أ الكلي في الخلية يسمى بالجينوم (Genome) وإن جزءاً من الـ د. ن. أ المسؤول عن وظيفة معينة (مثال سلسلة بيتيدية) يسمى بالجين.



الشكل (8 - 9)

العمود الفقري للـ د. ن. أ

يتكون من السكر المرتبط بالمجموعة الفوسفاتية (النكليوسايد) الذي يتصل به
بوحدة من القواعد الأربعة التالية :

١ - الأدينين A.

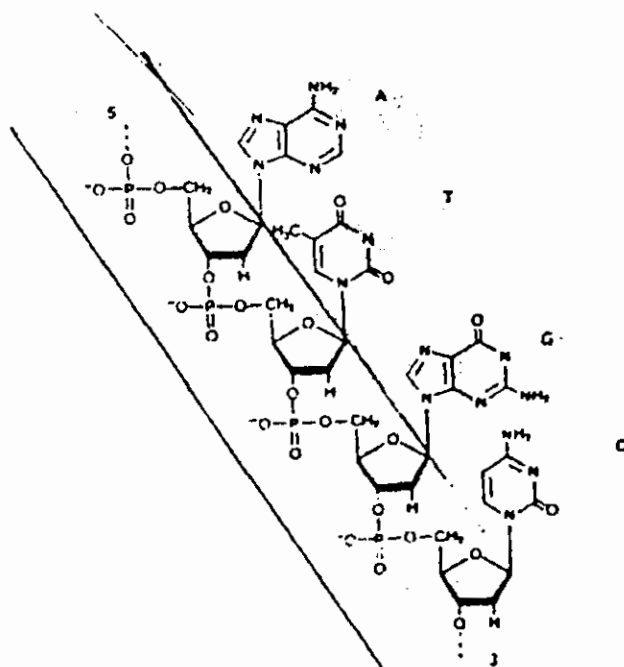
ب - الكوانين G.

ج - السيتوسين C.

د - الثايمين T.

ترتبط المجموعة الفوسفاتية بذرة الكربون (5') للسكر مع ذرة الكربون (3') للسكر
الثاني.

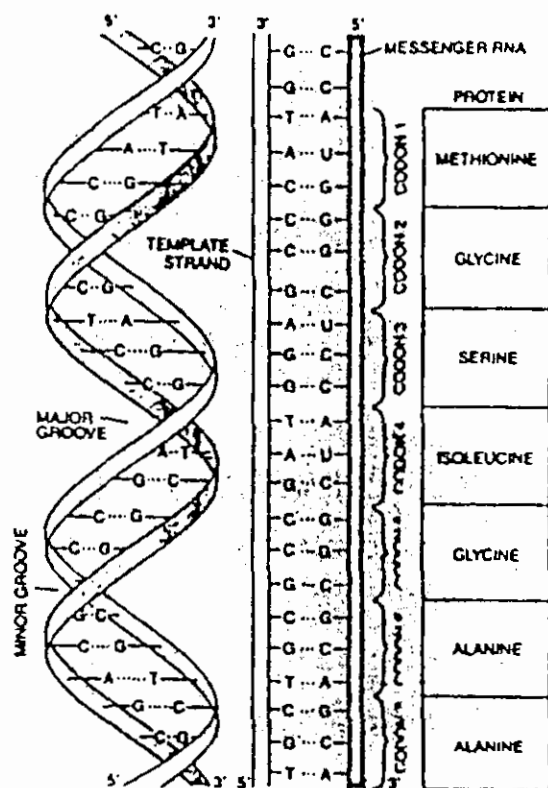
(تشكل المكونات الثلاثة الوحدة البنائية للأحماض النووية، ففي حالة الـ د. ن. ١
تسمى بالديوكسي رايبونوكليوتايد وفي حالة الـ ر. ن. ١ تسمى بالرايبونوكليوتايد).



الشكل (8 - 10)

مقطع من الـ د. ن. ١ يحمل أربع قواعد هي الأدينين (A)، والثايمين (T)، والكوانين (G)،
والسيتوسين (C)، وتمثل بين الخطين (العمود الفقري للسكر الفوسفاتي).

ويمثل الشكل (8 - 10) مقطعاً من الـ د. ن. أ يتضمن وحدات من الديوكسي رايبونكليوسايد أحادي الفوسفات (dAMP و dGMP و dCMP و dTMP) متصلة ببعضها البعض بواسطة الأواصر الاستيرية التي تربط المجموعة الهيدروكسيلية في الموقع 3' من نكليوتايد إلى 5' الفوسفات للأخرى.



الشكل (8 - 11)

- يمثل الشكل (8 - 11) عملية نقل المعلومات الوراثية من الـ د. ن. أ عن طريق الـ ر. ن. أ الرسول للبروتين :
- 1 - الـ د. ن. أ بشكل حلزوني مزدوج.
 - 2 - الـ ر. ن. أ الرسول بشكل خاتم يحمل شفرات وراثية حصل عليها من الـ د. ن. أ.

3 - البروتين حيث أن كل حامض أميني وضع في مكانه المناسب بفعل الشفرة المنقولة من الـ د. ن. أ عن طريق الـ ر. ن. أ الرسول.

الـ د. ن. أ مواد وراثية :

الأدلة الكيميائية الحياتية :

1 - إن كمية الـ د. ن. أ لأي نوع من الخلايا أو كائن حي ثابتة ولا تتغير بتغير الظروف الخارجية أو الغذاء أو العمليات الحياتية.

2 - تتناسب كمية الـ د. ن. أ في الخلية مع التعقيد الخلوي. (الجدول 8 - 2) .

الجدول (8 - 1)

النوع	كمية الـ د. ن. أ للخلية - بيكوغرام
الثدييات	6
الأسماك	2
الطيور	2
النباتات المطورة	2.5
الفطريات	0.17 - 0.02
البكتيريا	0.06 - 0.002
العائية البكتيرية	0.00024
العائية البكتيرية لامبدا	0.00008

فالخلية التابعة للكائن الحي ضمن المرتبة العالية لمقياس التطور تملك أكبر كمية من الـ د. ن. أ / الخلية، فالبكتيريا تحتوي على كمية صغيرة من الـ د. ن. أ / الخلية، بينما الأنسجة في الحيوانات العليا تحتوي على 6 بيكوغرامات من الـ د. ن. أ / الخلية، فالخلية الجنسية للحيوانات العليا تملك نصف كمية الـ د. ن. أ في الخلايا الجسمية لنفس النوع.

الجدول (8 - 2)

كمية الـ د. ن. 1 في خلايا الدجاج

النسيج	الـ د. ن. 1 بيكوغرام / الخلية
القلب	2.45
الكلية	2.20
الكبد	2.66
البنكرياس	2.61
خلايا الحمين	1.26

التركيب الثانوي للـ د. ن. 1 :

هناك أدلة عديدة أدت إلى معرفة التركيب الثانوي للـ د. ن. 1 (الذي يتمثل بمتعدد الجزيئة deoxy ribonucleotides) الخطي من أربعة أنواع من النكليوتيدات اللاأوكسجينية مرتبطة بالأواصر 3', 5' الفوسفاتية ثنائية الاستر :

1 - الأدلة المستقاة من نسب القواعد :

قام جاكارف في عام 1950 بتحديد نسب القواعد في الـ د. ن. 1، ووجد أن هناك أصول محددة لهذه النسب تعتمد على أنواع الـ د. ن. 1 ومصادرها المختلفة :

1 - هناك أربع قواعد هي : الأدينين والكوانين والثايمين والسيتوسين.

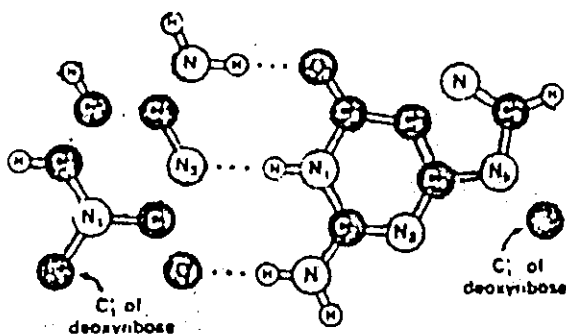
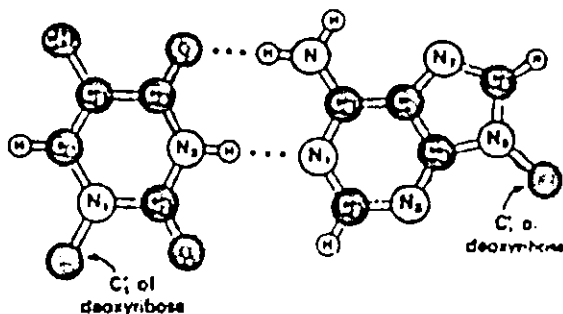
ب - إن عدد القواعد البيورينية = عدد القواعد البيريميدينية، أي إن (الأدينين + الكوانين) = (السيتوسين + الثايمين).

ج - إن الكوانين G = السيتوسين C ، وإن الأدينين = الثايمين .

وقد أوضح ازدواج القواعد الخاصة صحة توقعات جاكارف بالنسبة إلى (نسبة البيورينات إلى البيريميديات) في الـ د. ن. 1 ذي الحظون المزدوج، حيث إن نسبة T/A و C/G تساوى واحد.

د - إن محتوى الـ د. ن. 1 من G + C يختلف بين مختلف الأنواع (الاي كولاي، جينات الـ ر. ن. 1 الرايبوزي، بعض الأسماك).

نموذج لارتباط زوج من
الاديين - الطابيس



نموذج لارتباط الكوانين
- السايكوسين

ب - دراسات ولكنز وفرانكلين Wilkins & Franklies للأشعة السينية : والتي اقترحت نموذجاً للتركيب البنائي لك. د. ن. أ في أوائل عام 1950 كما يلي :

1 - إن جزيئة الك. د. ن. أ تتكون من شريطين، كل واحد منهما عبارة عن نكليوتيدات متعددة حلزونية تلتف حول محور مشترك لكي تشكل حلزوناً مزدوجاً يميني الاتجاه.

2 - إن قواعد البيورينات والبيريميدينات لكل سلسلة نكليوتايدية متعددة تتوجه إلى داخل مركز الحلزون المزدوج، أي أنها تواجه بعضها البعض.

3 - وقد أوضحت النماذج الخاصة بحيود الأشعة السينية أن الألياف الك. د. ن. أ لها مقطعان خلال المحور الطولي : الأول الرئيسي يبلغ 0.34 نانومتر والثاني 3.4 نانومتر.

نموذج واتسن وكرك Watson & Crick Model

قام كل من واتسون وكرك في عام 1953 (الاول مختص بعلم الوراثة والثاني فيزيائي) بوضع نموذج يمثل التركيب البنائي الثانوي للـ د. ن. أ على ضوء دراسات جاكارف حول نسب القواعد النتروجينية، وكذلك دراسات ولكنز في الاشعة السينية تتوضح فيه الأبعاد، وأن الاديئين = الثايمين، والكوانين = السايكوسين.

الملاح العامة لنموذج داتسون و كرك :

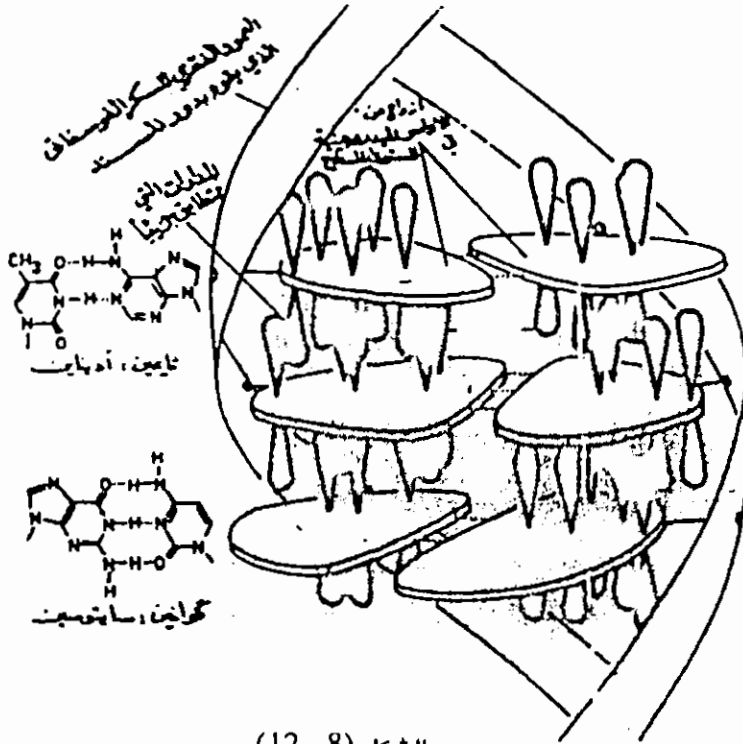
أولاً : يتركب الـ د. ن. أ من سلسلتين من النكوتايدات الديوكسية المتعددة تلتف الواحدة حلزونياً حول الأخرى، وكل سلسلة تشكل ما يسمى بالشريط (Strand) . ويطلق على الحلزون بالمزدوج ذي الاتجاه اليمين.

ثانياً : ترتبط السلسلة النكليوتايدية بالآصرة ثنائية الاستر الفوسفاتية ضمن الشريط الواحد.

ثالثاً : تواجه القواعد البيورينية والبيريميدينية بعضها البعض، بحيث يواجه الاديئين بصفة خاصة الثايمين، أما الكوانين فيواجهه السايكوسين عن طريق الأواصر الهيدروجينية.

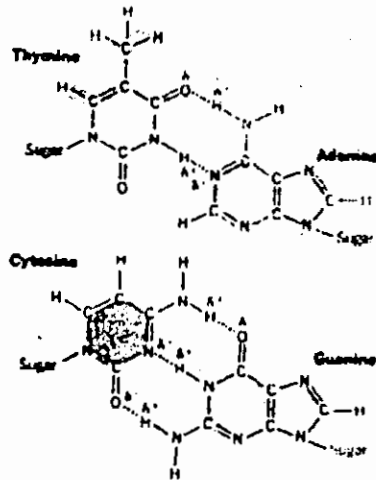
رابعاً : تحصل عملية ازدواج القواعد بتكوين الأواصر الهيدروجينية، حيث يكون الاديئين مع الثايمين آصرتين أما الكوانين فيكون ثلاث أواصر مع السايكوسين الشكل (8 - 12) وهي أكثر ثباتاً من الأواصر التي تتكون بين الاديئين والسايكوسين، وكذلك الاديئين والكوانين، فبالصاق الكترونات باي π بعدارات القواعد المزدوجة تصبح أكثر ثباتاً لهذا التركيب (الشكل 8 - 12).

إن ازدواج القواعد والتي أكدت فرضيات جاكارف المتعلقة بنسب T/A و C/G تنطبق على الحلزون المزدوج، أما الـ د. ن. أ ذو الشريط المنفرد الموجود في بعض الفيروسات فلا تنطبق عليه هذه الفرضية.



الشكل (8 - 12)

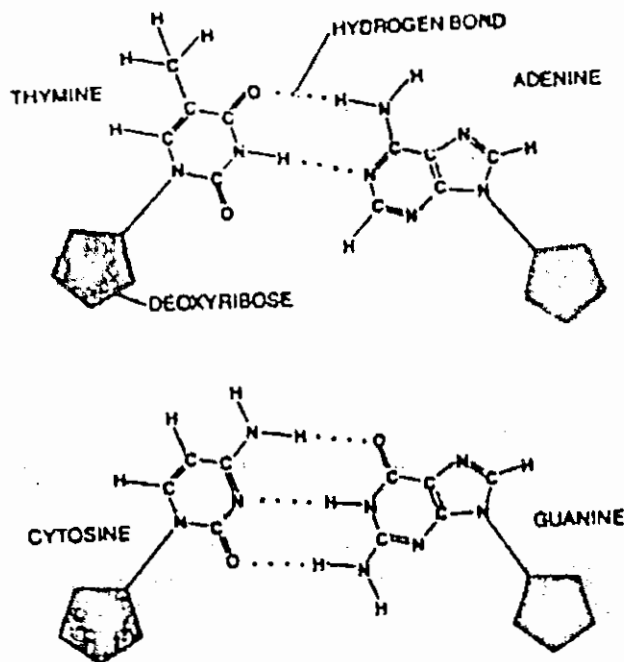
العوامل التي تحدد من ملامح التركيب الثاني للـ د. ن. أ



الشكل (8 - 13)

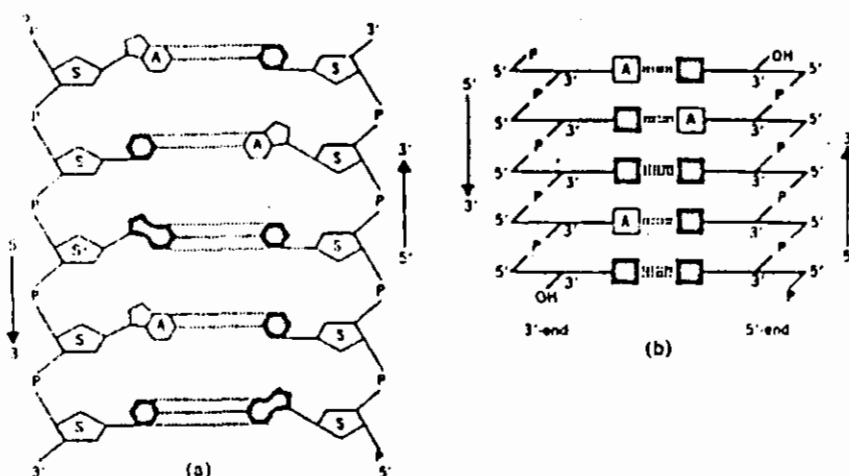
تكوين الاواصر الهيدروجينية بين الثايمين والاديين وبين السايتوسين والكوانين

إن كل زوج من القواعد المتقابلة لابد وأن يكون من قاعدة كبيرة (بيورين)، وقاعدة صغيرة (بيريميدينية) وإن زوجاً من البيورينات يكون أكبر من الحيز الموجود بين السلسلتين، وزوجاً من البيريميدينات يكون أقصر من المطلوب لربط السلسلة مع بعضها.



الشكل (8 - 14)

طبيعة التآصر الهيدروجيني حيث يزدوج الثايمين مع الادنين والساييتوسين مع الكوانين.



الشكل (8 - 15)

التركيب البنائي الجزيئي لك. د. ن. ا موضح فيه السكر الخماسي (S) - الفوسفات (P) للسلاسل النكليوتيدية وطبيعتها المتمثلة بـ ضد التوازي.

(a) التركيب البنائي الجزيئي.

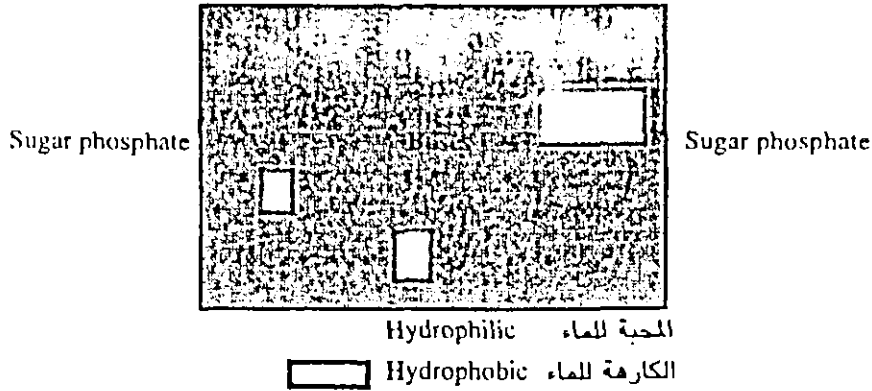
(b) الرسم التخطيطي المختصر الذي يتمثل بـ :

القطبية العكسية (opposite polarity) للشرطة المتممة (complementary strands).

سابعاً : يختلف ترتيب القواعد النتروجينية في الاحماض النووية (ك. د. ن. ا) وفي السلسلة الواحدة.

ثامناً : تقع الحلقات السكرية في مستويات موازية لمحور الحلزون وتمسك جميع الفوسفاتية في الخارج.

تاسعاً : يشبه التركيب البنائي النهائي لك. د. ن. ا الاسطوانة، حيث ان المنطقة الهيدروفوبية للقواعد النتروجينية تكون داخلية، والهيدروفولية (المحبة للماء) ذات الشحنات الفوسفاتية تصبح خارجية أي خارج الحلزون مواجهة بذلك جزيئات الماء المحيطة.



Hydrophobic and hydrophilic regions in DNA

تنظم القواعد الهيدروفوبية في داخل الحلزون المزدوج وبزوايا على يمين محور الحلزون وتكون كما ذكرنا أواصر هيدروجينية بين الاشرطة نفسها A مع T و G مع C.

عاشراً : استقرارية الحلزون المزدوج Stability of the double helix

تحدد استقرارية الحلزون المزدوج بما يلي :

1 - الأواصر الهيدروجينية بين القواعد المزدوجة Longitudinal interaction.

2 - الالتحامات المفاعلية للقواعد المجاورة والتي تسمى بالتكدس القاعدي "Base stacking".

ويعود التكدس القاعدي إلى تراكب (overlapping) مدارات إلكترونات باي (π electrons) للقواعد ضمن مستوى واحد، وبسبب هذه المفاعلة الألكترونية (الباي) فإن للـ د. ن. أ ذى الشريط المزدوج امتصاصاً للضوء واطيء عند الطول الموجي 260 نانومتر وأقل من الشريط المنفرد، وتسمى هذه الظاهرة بـ (النقصان بشدة الامتصاص) "Hypochromism".

3 - الأواصر الهيدروفوبية بين القواعد النتروجينية المجاورة للسلسلة النكليوتيدية المتعددة، حيث تساهم في اختفاء القواعد المكسدة في داخل الحلزون المزدوج والمجاميع القطبية خارج الحلزون بمواجهة جزيئات الماء. مما يزيد من استقرارية

الحلزون، كما يحدث الحال عند التركيب البنائي الثالثي للبروتينات الكروية. والجدير بالذكر هنا أن المجاميع الفوسفاتية في الجزء القطبي من الحلزون المزدوج تتأين حاملة الشحنة عند الأس الهيدروجيني، لذا فإن الـ د. ن. أ عبارة عن حامض قوي.

إحدى عشر : الـ د. ن. أ حيز (أخدود) يمكن أن يكون واسعاً أو ضيقاً (Wide and narrow groove) ، وهناك عشرة أزواج من القواعد في كل دورة من الحلزون، ويطلق على هذا الشكل بيتا (β -Form) وهو ما اقترحه كل من واتسون وكرك. وعند إزالة الماء (dehydration) من هذا الشكل تتكون وضعية أخرى بترتيب فراغي جديد يسمى بالشكل A والذي يتميز بوجود أحد عشر زوجاً من القواعد في كل دورة حلزونية.

إضافة إلى ما أكدته واتسون، فقد اقترحت أشكال أخرى للـ د. ن. أ من قبل باحثين ومنها Z-DNA (يساري الاتجاه Left handed) والذي يحتوي حلزونه المزدوج على 12 زوج قاعدي في كل دورة.

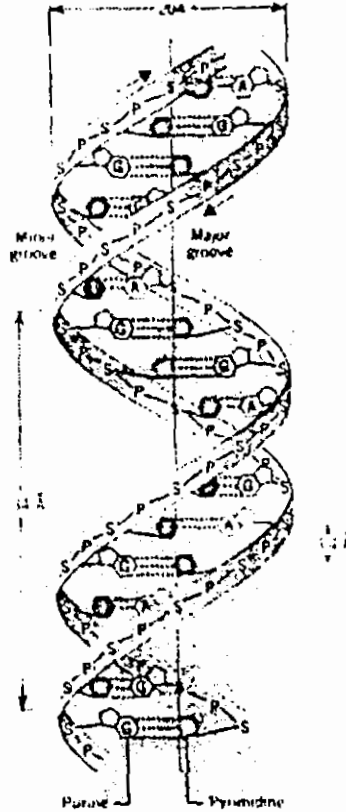
خلاصة عن التركيب البنائي للـ د. ن. أ :

1 - تلتف اثنتان من السلاسل النكليوتيدية الحلزونية المتعددة حول محور مشترك باتجاهين متعاكسين.

ب - تقع القواعد البيورينية والبيريميدينية في داخل الحلزون، بينما وحدات الديوكسي واييوز والفوسفات في خارجه. وإن مستويات القواعد تكون عمودية على المحور الحلزوني أما مستويات السكر فهي تقع على يمين القواعد النتروجينية.

ج - يبلغ قطر الحلزون 20 أنكستروماً والمسافة بين قاعدة وأخرى 3,4 أنكستروم على المحور الحلزوني والمسافة بين عشرة قواعد فتبلغ 34 أنكستروماً.

د - تتصل السلسلتان بواسطة الأواصر الهيدروجينية عن طريق الأدينين والثايمين، وكذلك بين الكوانين والسايكوسين .



الشكل (8 - 16)

الرسم التخطيطي للحلزون المزدوج للد. ن. ا موضح فيه تزاوج القواعد المتممة والحيئات (الاخدودات) (grooves) الرئيسية والصغيرة. للحلزون المزدوج قطر يبلغ 20 \AA ، وكل دورة من هذا الحلزون تقدر بـ 34 \AA (انكسروم) كل نكليوتايد بـ 3.4 \AA انكسروم.

P = يمثل الفوسفات ثنائي الاستر.

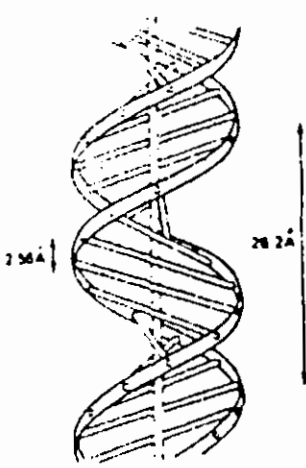
S = السكر الرايبوزي بدون اوكسجين (deoxy ribose).

A = T = زوج الادنين والثايمين.

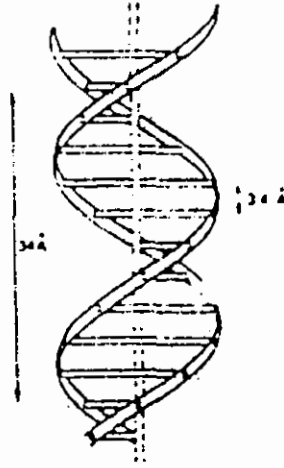
G = C = زوج الكوانين والسابتوسين.

الشكل Z للـ د. ن. أ DNA - Z

يتعايش هذا الشكل مع الشكل اليميني الاتجاه (بيتا د. ن. أ DNA - β) في نفس الجزيئة.



أ - ضعية



ب - ضعية



ب - ضعية



ز - ضعية

الشكل (8 - 17)

الوضعيات (Z, B, A) للـ د. ن. أ

الفصل التاسع
الإنزيمات

9 - 1 تقديم

تطورت دراسة الإنزيمات بسرعة وأصبحت لها حدود وأبعاد واضحة، وأخذت تتصرف بوصفها علماً مستقلاً يرتبط بروابط قوية مع علوم أخرى مثل الكيمياء، والفيزياء وعلم الأحياء (الأحياء المجهرية، وعلم الحيوان، وعلم النبات)، وكذلك العلوم الزراعية والطبية كالباثولوجيا، والهندسة الكيميائية، وغيرها من العلوم الأخرى الكيميائية منها والحياتية.

وقد نتج عن تطور بحوث الإنزيمات استعمالات كثيرة وتطبيقات متنوعة إذ تم على سبيل المثال استعمال الإنزيمات في :

- 1 - تشخيص العديد من الأمراض كأمراض القلب والكبد وغيرها.
- 2 - معالجة أمراض عدة كأمراض المعدة والأمعاء وغيرها.
- 3 - الصناعات الكيميائية الحربية المتنوعة.
- 4 - قياس العديد من المركبات سواء داخل الأسم الحي أو خارجه.
- 5 - المساهمة وبصورة مباشرة في بناء علم الهندسة الوراثية الحديث.

إن الاعتراف التام بعلم الإنزيمات تأكد عام 1833 عندما لاحظ كل من العالمين باير وبيرسيز احتواء الراسب الكحولي (خلاصات الشعير) على مادة عطرية قادرة على تحويل النشا إلى سكر أحادي بواسطة الإنزيم النشواز (Amylase) الذي سمي حينئذ (Diastase)، واقترح دكلور عام 1898 استعمال الأحرف الثلاثة ase - ليضاف إلى المادة التي تتحول إلى منتوج مثل (سكريز) للمادة سكروز و(المالتيذ) عند الإضافة للمادة مالتوز.

وقد اختلف العالمان لايك وباستور عندما اعتقد الأول أن عملية التخمير تحدث نتيجة تأثير بعض المواد الكيميائية المحضرة، واجتهد الثاني (باستور) بعدم إمكان فصل عملية التخمير عن الخلايا الحية نظراً لكونها مجموعة تفاعلات حياتية.

أما كلمة الإنزيم فقد اقترحت من قبل الباحث كون عام 1878 وبدأت دراسة خصوصية الإنزيمات في نهاية القرن الماضي إذ اشترك إي فيشر (E. Fischer) عام 1894 في بحث فكرة نوعية الإنزيم والعلاقة الفراغية بين الإنزيم والمادة الأساس.

وبدأت دراسات عزل الإنزيمات وتنقيتها عام 1920. وبدأ العالم ولستاتر عام 1922 بعزل بعضها وقام كل من كداما وديكسن عام 1926 باستخلاص الإنزيم الذي يؤكسد الزانثين. واستمر عمل الباحثين يتواصل في تطوير علم الإنزيمات وفروعه المختلفة حتى يومنا هذا. ويمكن أن نحدد على ضوء ما تقدم مفهوم الإنزيمات بأنها إفرازات بروتينية تنتج من قبل خلايا الجسم المختلفة وفق حاجة تلك الخلايا، وهي تختلف عن المحفزات غير العضوية بصفات محددة تتضمن الطبيعة الكيميائية وطريقة العمل وحركيات التفاعلات وحاجتها إلى مواد خاصة يطلق عليها بتميمات الإنزيمات.

من الصفات المهمة للخلية الحية قدرتها على القيام بالتفاعلات المعقدة في درجات حرارة محيطها، وبدون هذه الخلية فإن التفاعلات تحصل ببطء. وفي الخلية متسع للآلاف من الإنزيمات، وكل إنزيم صمم خصيصاً لأداء مهمة معينة طبقاً لقاعدة محددة داخل الخلية وعلى ضوء ذلك يمكن أن نتصور وجود هذا العدد الهائل من الإنزيمات المتخصصة في الكائن الحي والتي توفر الطريقة للتحكم في كيمياء الخلية بأقصى دقة ممكنة.

وقد عرف ازولد Oswald العامل المساعد بأنه المؤثر على سرعة التفاعلات والذي يتميز بالخصائص التالية :

1 - يحافظ على تركيب الإنزيم الكيميائي أثناء التفاعل، وقد تحدث فيه بعض التغيرات الطبيعية في بعض التفاعلات الخاصة.

2 - يسرع هذا العامل في الوصول إلى حالة التوازن Equilibrium دون التأثير على ثابتة Equilibrium Constant أو موقعه، بل يؤثر على سرعة التفاعل لكل من الاتجاهين بدرجة متساوية، وتبقى تراكيز المواد المختلفة في التوازن الكيميائي ثابتة.

3 - يساهم في الحصول على أبسط طاقة منشطة Activation Energy .

4 - يتميز هذا العامل بخصوصية تفاعله Reaction specificity حيث يتوفر عادة حافز واحد لكل تفاعل ولتفاعلات متقاربة.

الإنزيمات محفزات عضوية تنتج بواسطة خلايا الجسم المختلفة حسب إمكانية

وحاجة تلك الخلايا، وتختلف هذه المحفزات عن نظائرها من المحفزات غير العضوية بأمور متعددة منها الطبيعة الكيميائية، وطريقة العمل، وحركة التفاعلات التي تحفزها. وتتكون الإنزيمات من مواد بروتينية تختلف عن العامل المساعد غير العضوي مثل ثاني اوكسيد المنغنيز - البلاتين - النيكل - برادة الحديد ...الخ، وهي أكثر تخصصاً من العوامل المساعدة غير العضوية التي تدخل في تفاعلات تختلف تمام الاختلاف عن بعضها البعض. أما الوزن الجزيئي للإنزيمات فهو كبير ويزيد على الوزن الجزيئي للعوامل المساعدة غير العضوية، بالإضافة إلى ذلك فإن الإنزيمات تتأثر بدرجة الحرارة وتزيد من تفاعلها عند زيادة ما يلي :

أ - المركبات التي لها تأثير مؤقت على التفاعل الإنزيمي، وفي هذه الحالة يستعيد الإنزيم نشاطه عند زوال المؤثر (التغير العكسي).

ب - أو المركبات التي لها تأثير ثابت على التفاعل الإنزيمي، ولا يستعيد الإنزيم نشاطه مرة أخرى أي إنه يعمل بطريقة عكسية.

الإنزيمات مركبات بروتينية تتراوح أوزانها الجزيئية بين 9000 إلى أكثر من مليون تذوب في الماء مكونة محاليل غروية، ومن الصعوبة النفاذ من الأغشية شبه المنفذة. ويستفاد من هذه الخاصية بفصل الإنزيمات عن الالكتروليتات، ويتم الفصل عادة بواسطة الفرز الغشائي (Disgysis)، وترسب الإنزيمات هذه بواسطة الأملاح المتعادلة مثل كبريتات النحاس .

تتركب الإنزيمات من مجموعة من الأحماض الأمينية مرتبطة مع بعضها بواسطة الأواصر الببتيدية وتبعاً لهذا التركيب الكيميائي فمن الممكن تقسيمها إلى :

1 - إنزيمات مكونة من مادة بروتينية فقط مثل Lipase (اللايبيز).

2 - إنزيمات مكونة من مادة بروتينية مع مجموعة غير بروتينية الإنزيم المساعد - (Coenzyme).

3 - إنزيمات مكونة من مادة بروتينية مجموعة غير بروتينية مرتبطة ارتباطاً شديداً والتي يطلق عليها المجموعة الإضافية Prosthetic group .

الإنزيم الكامل ← الجزء البروتيني + الإنزيم المساعد

(Haloenzyme) (Apoenzyme) (Coenzyme)

تسمى الإنزيمات المتكونة من مادة بروتينية مع مجموعة غير بروتينية مرتبطة.

9 - 2 البناء الكيميائي للإنزيمات وخواصها

١ - السلاسل الببتيدية وبنائها الجسم:

تتكون الإنزيمات من أحماض الفالامينيه ترتبط ببعضها مكونة سلاسل طويلة، إضافة إلى ذلك يدخل في الاعتبار البناء الكيميائي للإنزيمات، وترتيب هذه المكونات بالنسبة لبعضها في السلسلة الببتيدية، وكذلك البناء لجسم (ثلاثي الأبعاد) في الفضاء والشكل والوضع الذي تأخذه السلسلة الببتيدية للإنزيم نتيجة للتوزيع الفضائي، ونتيجة لالتفاف السلسلة الببتيدية حول بعضها أو انفصالها ووجودها بروابط أخرى بين المجموعات الفعالة وبين أجزاء السلسلة الببتيدية .

تعتمد الإنزيمات في صفاتها الكيميائية والفيزيائية على البناء التركيبي الكيميائي، وتختلف هذه الإنزيمات بالنسبة لهذا البناء بالأمور التالية:

- ١ - عدد ونوع الأحماض الأمينية المكونة والموجودة في سلسلاتها الببتيدية.
- ٢ - تتابع الأحماض الأمينية في كل سلسلة ببتيدية .
- ٣ - توزيع المجموعات المختلفة وكذلك الذرات الفضائية في السلسلة الببتيدية .
- ٤ - تركيب الجسم ثلاثي الأبعاد لجزيئة الإنزيم.
- ٥ - الشكل العام للجزيئة الإنزيمية.
- ٦ - تكوين عدد من الوحدات ذات استقلال نشاطي محدود.
- ٧ - تتجمع جزيئات الوحدة الإنزيمية مع وحدات أخرى لتكوين مجموعات ذات وزن جزيئي عال.
- ٨ - ارتباط الإنزيمات مع مواد غير بروتينية.

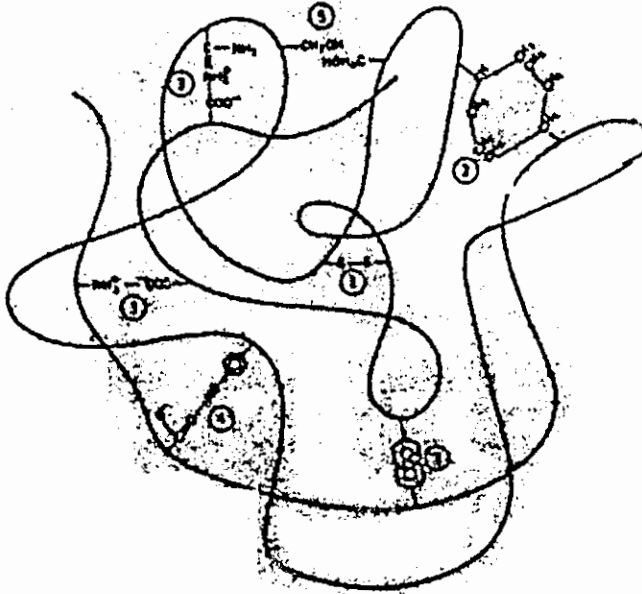
ب - مستويات بناء الإنزيمات :

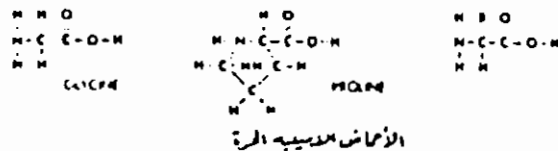
نتيجة البحوث المتتالية وضحت أهمية الأوضاع التي تأخذها السلاسل الببتيدية في شكل مبروم حلزوني أو التفاف على بعضها، أو مع بعضها وغيرها من الأوضاع التي لها اثر كبير في سلوك الإنزيمات وخواصها.

الأواصر التي تثبت سلسلة جزيئة الإنزيم في أوضاعها :

- 1 - الأواصر الأيونية .Ionic Bonds
- 2 - الأواصر الهيدروجينية .Hydrogen Bonds
- 3 - الأواصر ثنائية الكبريتيد .Disulfide Linbage
- 4 - تجاذب فاندرفال .Van Der Vall Forces
- 5 - التصادم القطبي للمجاميع . Polar Groups Interaction

كما هو ذكور في الرسم التخطيطي ضمن الشكل التالي :

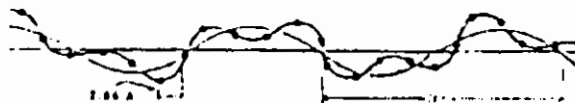




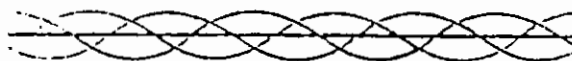
السلسلة الجزيئية
-X GLY-PRO-HYPRO-GLY-X-



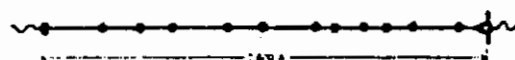
الماتعة الجزيئية لسلسلة منفردة ، مكتبة 17,500,000



الماتعة الملتفة لسلسلة منفردة



الماتعة الملتفة لتدوير سلاسل



جزيئية
Tropocollagen



الأمهات الكولاجينية



الاشعة القياسية

الشكل (9 - 1) : جزء من التركيب البنائي للإنزيم لا يسوزوم

البناء الأول: Primary Structure

ويحدده نوع الأحماض الأمينية وتتابع ترتيبها في السلسلة الببتيدية، وهذا البناء يمثل هيكل Backbone للسلسلة الببتيدية وما يتصل بها من ذرات ومجموعات.

البناء الثاني: Secondary structure

ويتمثل بالتركيب التكويني Conformation للسلسلة الببتيدية والتي تشمل الالتفاف مع طول السلسلة أو التفاف السلاسل الببتيدية مع بعضها في شكل حلزوني والتصاقها مع بعضها، وهذا يحدد التوزيع الفضائي للبذرات والمجموعات في السلسلة الببتيدية. ويثبت هذا البناء بالأواصر الثانوية التي من أهمها الآصرة الهيدروجينية ويتضمن هذا البناء السلاسل الببتيدية بأشكال مختلفة وهي :

- 1 - نموذج الفا (α Pattern) : ويتضمن سلسلتين ببيتيديتين أو أكثر تلتف على طول بعضها التفافاً حلزونياً فتكون شكلاً حلزونياً (Helices) ، وإن طول اللفة أو البرمة الواحدة في الحلز (3.6) وحدة حامض أميني.
- 2 - نموذج بيتا (β Pattern) : ويعبر عنه التركيب البسيط غير المكثف، وفيه ترتبط سلسلتان ببيتيديتان مبرومتان أو أكثر على طولها دون التفاف على بعضها أو تكوين حلزوني.

البناء الثالث: Tertiary Struction

ويشمل الشكل العام الجسم ثلاثي الأبعاد للإنزيم، ويحدده التفاف السلاسل الببتيدية على بعضها، وهذا التركيب تثبته الروابط الثانوية كالأصرة ثنائية الكبريتيد والتي لها أهمية في تثبيت هذا البناء، ويمكن معرفة هذا البناء باستعمال أشعة أكس.

البناء الرابع: Quaternary Struction

وهو البناء الناتج من تجمع بعض جزيئات الإنزيم مع بعضها، ويتوقف هذا البناء على نوع البروتين ونوع الشحنات الكهربائية ودرجة حموضة المحلول، وتعمل الرابطة ثنائية الكبريتيد على تثبيت هذا البناء.

الخطوات المستعملة لقياس التركيب الأولي للإنزيمات:

- 1 - معرفة الأحماض الأمينية المكونة لها :

1 - التحلل المائي الكامل.

2 - فصل نواتج التحلل المائي الكامل بالطرق الكروموتوغرافية.

3 - التحليل الكمي للأحماض الأمينية.



الشكل (9 - 2)

الوحدة التركيبية في الشكل الرباعي للإنزيم ATCase

والرابطة الهيدروجينية أو الجسر الهيدروجيني نوع من الارتباط الذي ينتج عن التداخل الكهربائي الاستاتيكي بين جزيئات غير متأينة يجعل أحد أطرافها موجب الشحنة للطرف الثاني الذي يعتبر سالب الشحنة، وينتج عن ذلك تكون قطبين في الجزيئي غير المتأين بطريقة نسبية. والرابطة الهيدروجينية من نوع التداخل بين المركبات ثنائية الاقطاب، وفيها يحدث تجاذب لذرة الهيدروجين بواسطة درتين سالبتين الشحنة كل منهما تعمل على جذبها وتقع بينهما ذرة الهيدروجين.

ترتبط ذرة الهيدروجين بذرة النروجين مكونة أصرة هيدروجينية، وهي خطية ذات طول 2.72 (A) وربما تستعمل لربط $N-H$, $C=O$ الموجودة على نفس السلسلة أو سلسلتين لكل منهما .

الخواص الفيزيائية للإنزيمات :

ترسيب الإنزيمات بواسطة الأحماض المعقدة والقلويات :

يستعمل حامض التنكستك Tungstic في ترسيب الإنزيمات، وكذلك يمكن أن يقوم حامض الفوسفوتنكستيك Phosphotungstic بالعمل نفسه، كما يمكن استعمال الأحماض التي يطلق عليها اسم مرسبات أشباه القلويات بالعمل نفسه.

قابلية الذوبان للإنزيمات :

بعض الإنزيمات سهلة الذوبان في الماء، والبعض الآخر يذوب في المحاليل المخففة، وهناك الإنزيمات التي تذوب في القلويات، وتذوب الإنزيمات التي تحتوي على البرولين والهيدروكسي برولين في الكحولات.

وتعتمد قابلية ذوبان الإنزيمات في المحاليل المختلفة على التركيب الكيميائي لها وعلى الأس الهيدروجيني للمحاليل pH، حيث تكون قابلية الذوبان قليلة جداً في نقطة التعادل الكهربائي (Isoelectric points). وهناك عوامل متعددة تسبب التغير في طبيعة الإنزيمات مثل الحرارة، والضغط، وأشعة أكس، والأشعة البنفسجية، والكحول، وأيونات المعادن الثقيلة، الرج الشديد، المذيبات العضوية... الخ.

إن الترسيب بالتجلط غير عكسي، كما لا تذوب الإنزيمات في المذيبات التي كانت تذوب فيها قبل ترسيبها، ونصف البروتينات المتجلطة هي بازدياد لزوجتها، وقلة انتشارها، وقلة قابلية تبلورها وسهولة هضمها التي تحدث نوعين من التغيرات.

تقدير لزوجة الإنزيم وتقدير انتشار الضوء من المحاليل :

لا تقدر معظم هذه الطرق الوزن الجزيئي الحقيقي بل عدد الوحدات التي توجد في أصغر صورة ممكنة من المادة في المحلول سواء كانت أيونات أو جزيئات أو حبيبات صغيرة في نطاق المكونات الغروية.

ومن الممكن في حالة الإنزيمات المحتوية على أحد عناصر الفلزات الثقيلة تقدير أصغر وزن جزيئي يمكن أن يكون عليه الإنزيم وهو الوزن البروتيني الذي يحتوي

على ذرة واحدة من العنصر، فيجري حينئذ تقدير النسبة المئوية للعنصر في البروتين ويتبعها تقدير أصغر وزن جريثي.

صفات التاين :

يتاين الكثير من الأحماض الأمينية التابعة للإنزيمات تبعاً للمجاميع التي تحملها، وتتفاوت كل مجموعة حسب المحيط والصفات التي تحملها.

الطرق المستعملة لتغيير التركيب الطبيعي للإنزيمات :

- (1) الهز البسيط أو مكوث المحلول البروتيني في درجة حرارة الغرفة لمدة طويلة.
- (2) معاملة الإنزيمات مع الكحول، الاسيتون والمذيبات العضوية الأخرى.
- (3) التعرض إلى الأشعة السينية أو فوق البنفسجية.
- (4) عند وجود الحمض والقاعدة واليوريا، السالسيت Salicylate في المحلول الإنزيمي.

التأثيرات التي تصاحب تغير تركيب الإنزيمات الطبيعي :

- 1 - تنخفض الإذابة ونقطة تعادل الشحنة.
- 2 - فقدان نشاط البروتين الحيائي.
- 3 - زيادة نشاط بعض المجاميع مثل (SH)، ومجاميع الهيدروكسيل الفينولية.
- 4 - زيادة عدد المجاميع المتأينة.
- 5 - زيادة عدم تناسق الجزيئة.
- 6 - زيادة قابلية التحلل المائي للإنزيمات.
- 7 - فقدان خاصية التبلور.
- 8 - تكسر الأواصر الهيدروجينية.

تنقية الإنزيمات :

تعتمد عملية تنقية الإنزيم على مصدره الحيائي وعلى موقعه ضمن الخلايا أو خارجها. فيمكن تنقية الإنزيمات داخل الخلايا بصورة عامة حسب الخطوات التالية (وذلك لكسر جدار الخلية) :

1 - استخلاص النسيج بواسطة الماء.

2 - جعل النسيج متجانساً.

3 - تجميد المزيج المعلق وإذابته.

4 - معاملة المزيج المعلق بعوامل محللة (Lysing agent).

وبعد هذه الخطوات يمكن معاملة الإنزيم على أساس كون مصدره من خارج الخلية، حيث تكون محتوية على شوائب عديدة مثل الأملاح، الحوامض النووية، المواد السكرية. وقد وضعت طرائق مختلفة لتخليص الإنزيم من المواد غير البروتينية منها:

أ - الترسيب الجزيئي بواسطة مذيبات المواد العضوية، مثل الاسيتون ، الايثانول ، الايزوبروبانول.

ب - تغيير درجة الأس الهيدروجيني.

ج - إضافة الأملاح مثل سلفات الأمونيوم.

ان عملية التجزئة بواسطة تغيير درجة الأس الهيدروجيني تعتمد على خاصية إذابة البروتين في درجة تعادل الشحنة (Isoclectric point) أو قلة إذابة الشوائب في درجة أس هيدروجيني معين، فالأحماض النووية يمكن فصلها عن البروتينات بدرجة اس هيدروجيني 5.5، وتستعمل طريقة الامدصاص للتخلص أيضاً من المواد الشائبة فوق سطوح مواد لا تذوب ولا تتفاعل معها مثل، هلام فوسفات الكالسيوم هلام (Ca Phosphate Gel)، والفحم الفعال يمكن استعماله كمادة ممدصة أيضاً.

تحضر الإنزيمات بطرق متنوعة معتمدة على توفرها، وبصورة عامة فإن أهم الطرق التي يمكن اتباعها للحصول على الإنزيمات هي جمع السوائل التي تتوفر فيها الإنزيمات والحصول عليها بعد إجراء عملية تحليل ذاتي للأنسجة، أما لتنقية الإنزيمات، فهناك طرق عدة منها:

Adsorption chromatography

1 - طريقة الامدصاص الكروماتوغرافي

Fractional precipitation

2 - الترسيب الجزيئي

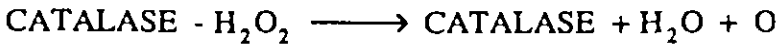
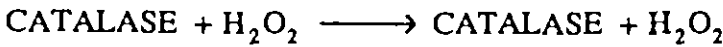
Ultracentrifugation	3 - استخدام الآلة الطاردة المركزية ذات السرعة العالية.
Electrophoresis	4 - استخدام أجهزة الهجرة الكهربائية للدقائق المعلقة.
Gel Filtration	5 - طريقة الترشيح خلال الجل: وهي عملية فصل عدة بروتينات ذات اوزان جزيئية عالية اعتماداً على حجم جزيئاتها في المحلول.
Ion exchange	6 - التبادل الايوني: وهي عملية فصل عدة بروتينات اعتماداً على درجة الأس الهيدروجيني والقوة الايونية للمحلول الناضج.
	7 - التركيز المتكاثف: وهي عملية الهجرة الكهربائية في درجة أس هيدروجيني متدرج.
Salt fractionation	8 - التجزء الملحي.
Organic solvent extraction	9 - الاستخلاص بالمذيبات العضوية.
Dialysis	10 - الفرز الغشائي

9 - 3 تفاعل الإنزيمات

تحدث التفاعلات بتأثير الإنزيمات حسب الخطوات التالية :

- 1 - تتحد المادة المتفاعلة مع الإنزيم مكونة مركباً وسيطاً يسمى بالإنزيم المادة الأساس Enzyme- Substrate complex.
 - 2 - يتحلل المركب الوسيط ويكون نواتج التفاعل ويتحرر الإنزيم.
- ويحدث التفاعل بين الإنزيم والمادة الأساس عن طريق المراكز النشطة الموجودة على سطح الإنزيم، وقد وضعت عدة نظريات لتوضيح عملية الاتحاد هذه.

وهناك أدلة كثيرة تثبت تكوين هذا المركب الوسطي المعقد، فمثلاً الإنزيم Catalase بني اللون يقوم بتحويل فوق أوكسيد الهيدروجين إلى ماء وأوكسجين ذري حسب التفاعلات التالية :



ويلاحظ أن اللون البني هو لون الإنزيم. أما اللون الأحمر فهو لون المعقد الإنزيمي - المادة الأساس.

إضافة إلى ذلك تستعمل الطرق الطيفية أيضاً لقياس الإنزيم - المادة الأساس المعقد، إضافة إلى ذلك فالإنزيم يكون مركباً وسطياً معقداً مع مواد أخرى تشابه المادة الأساس وتقوم بتشبيط تفاعله، ولا يعطي الناتج الحاصل من تفاعل المادة الأساس.

حركات الإنزيمات :

- تعد الإنزيمات محفزة للتفاعلات غير المتجانسة، وتتميز بالصفات العامة للمحفزات يضاف إليها صفات خاصة بها تتضمن:
- أ - تقليل الطاقات الحرة التابعة لتفاعلات معينة.
 - ب - اعتماد التفاعل عند بنائه على تركيز المادة الأساس.
 - ج - اختلاف الإنزيمات عن المحفزات الأخرى بكونها تعتمد اعتماداً جوهرياً وأساسياً على الأس الهيدروجيني وعلى درجة الحرارة .
 - د - لكل إنزيم مادته الأساس الخاصة به.
 - هـ - التسريع في الحصول على التوازن دون التأثير على ثابته ولا على موقع التوازن.

النشاط الإنزيمي :

عند قياس النشاط الإنزيمي يتطلب الأمر تقدير الزمن اللازم لتكوين كمية معينة من التغيير في الصفة الخاصة وحسب الظروف القياسية، ويستفاد من التغيرات التي تحدث في الصفات الطبيعية أو الكيميائية للمواد الأساس المتفاعلة (كالتغيرات في

للزوجة، ودرجة التحويل الضوئي، ومعامل الانكسار، وتكوين مواد لها تفاعلات مميزة) في قياس نشاط الإنزيمات.

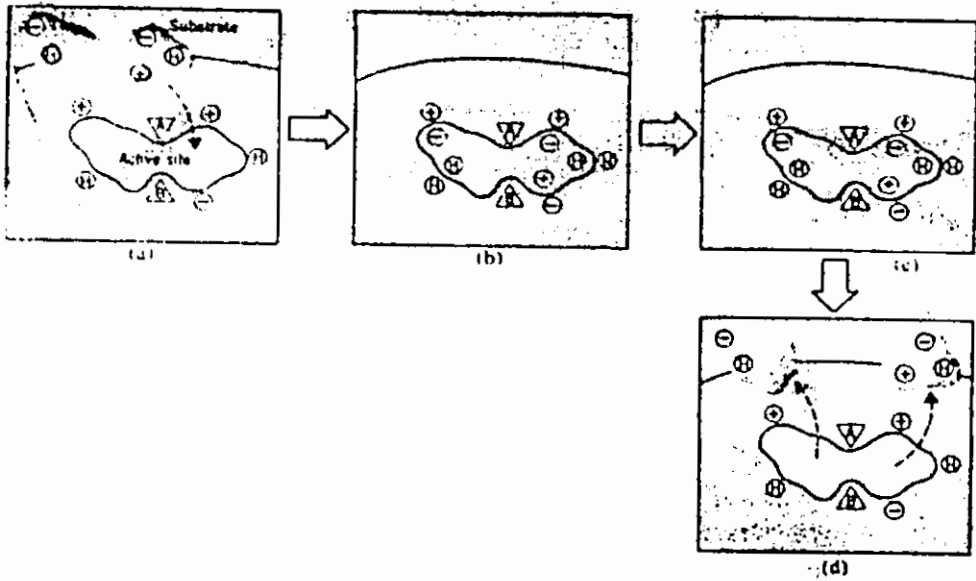
ويعبر عن نشاط الإنزيم بوحدات معينة عن طريقها تقاس كمية الإنزيم وفعاليتها. والوحدة العالمية الإنزيمية عبارة عن كمية الإنزيم التي تحول مايكرومولا واحداً من المادة الأساس في الدقيقة الواحدة بالتر بطروف قياسية محددة. وتستعمل طرق عدة كما ذكرنا لقياس النشاط الإنزيمي منها : الطرق الطيفية، والإشعاعية.

نظرية القفل والمفتاح Lock and Key theory

بسبب خصوصية الإنزيم، فإنه يتحد مع مادة معينة، حيث يؤثر المفتاح على قفل واحد فقط. وليس كل المجموعات الموجودة بجزيء الإنزيم تدخل في التفاعل المحفز بل إن ما يدخل منها هي المراكز النشطة.

في التفاعل المحفز بالإنزيمات تحرر المواد المتفاعلة طاقة تساوي أو تزيد على طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، وإن الإنزيمات تعمل على خفض طاقة التنشيط هذه، فمثلاً عند تحلل فوق أوكسيد الهيدروجين بدون عامل مساعد، تكون طاقة التنشيط مساوية لـ 18.000، وتخفض هذه عند وجود البلاتين كعامل مساعد إلى 12.000، بينما في حالة وجود الإنزيم Catalase تصبح هذه الطاقة 2000 سعرة في الوزن الجزيئي الغرامي.

تعتمد هذه النظرية على التكامل الشكلي بين الإنزيم والمادة الأساس التي اعتمدها اميل فشر. ويوضح الشكل التلاحم بين الإنزيم والمادة الأساس وفقاً لنموذج المفتاح والقفل لفشر، حيث أن للمادة الأساس مناطق قطبية وغير قطبية تنجذب فيها المناطق اللاقطبية وتتحدد مع المركز النشط الذي يكون متمماً لها في كل من الشكل والشحنة (الشكل a و b). تتكون المناطق اللاقطبية وكذلك ذات الشحنة الموجبة والسالبة من السلاسل الجانبية للمكونات الملامسة، والتي تضع المادة الأساس بوضعية تجعلها تقوى على الالتحام مع الموقع التحفيزي. بعد حصول عملية التحفيز (c)، تتحرر المنتوجات من المركز النشط (a)، وبالتالي تحرر الإنزيم للقيام بجولة أخرى للتحفيز (الشكل 9 - 3).



الشكل (9 - 3) نظرية القفل والمفتاح عن: Cell Biology by Sheeler

(a) للمادة الأساس والمركز النشط أشكال مختلفة إلا أنها متممة.

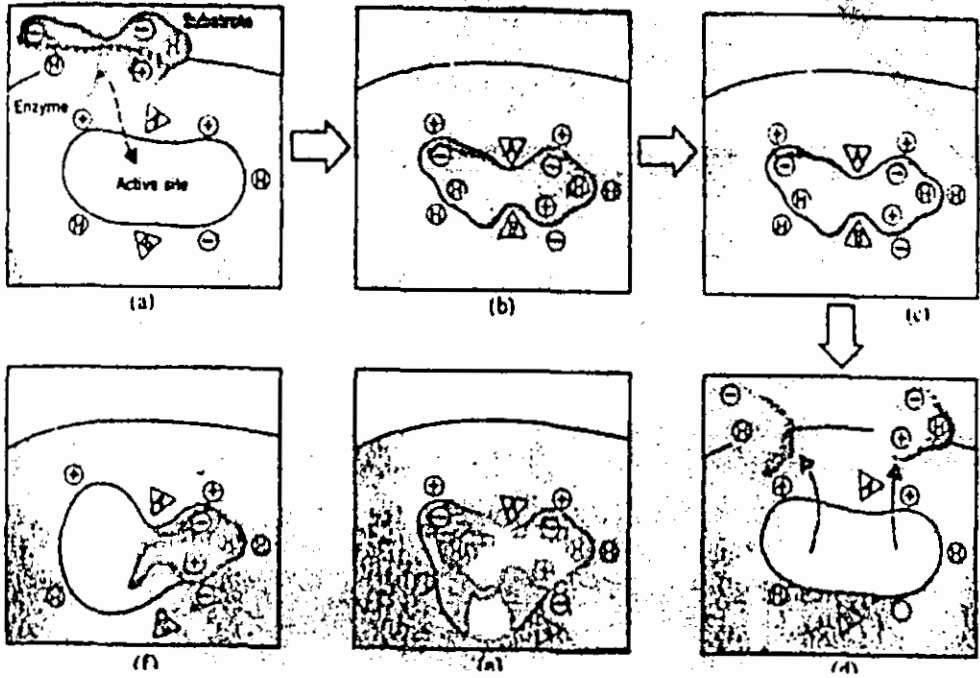
(b) يعتبر الشكل المكونات التحفيزية لتغير الأواصر في المادة الأساس.

(c) تتحرر النواتج ويرجع المركز النشط إلى حالته الأصلية.

في بعض الإنزيمات تتشابه مواقع الارتباط مع المواد الأساس بما يشبه تقبل القفل لمفتاح واحد أو عدد قليل من المفاتيح، فعند استقرار المادة الأساس على هذه المواقع، تقوم قوى التجاذب بعملية سحبها إلى أسفل لتسبب في وضع إجهاد على أواصر المادة الأساس، ويؤدي هذا الإجهاد إلى إعادة ترتيب الأواصر الكيميائية.

فرضية كوشلاندر (التوافق المستحث Induced Fit)

يوضح الشكل (9 - 4) فرضية كوشلاندر التي تعتمد على التصور الذي يحدد فيه الاختلاف في شكل المركز النشط والمادة الأساس (a) إلا أنهما يصبحان متممين بعد ارتباط المادة الأساس (b). إن التغير في الشكل يضع المكونات التحفيزية في موقع لكي يغير الأواصر في المادة الأساس (c). يتبع ذلك تحرير نواتج التفاعل (d) ويرجع المركز النشط بعد ذلك إلى حالته الأولية.



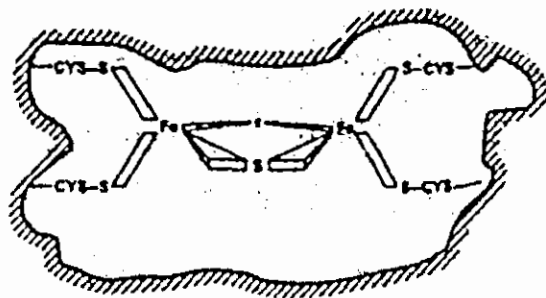
الشكل (4 - 9) فرضية كوشلاند

عن: Cell Biolougy by Sheeler

تحدث تطبيقات هذه الفرضية عندما تكون الإنزيمات غير متشابهة في مواقع ارتباطها مع المواد الأساس، حيث تجذب المواد الأساس الأشكال المشابهة وليس بالضرورة ذات الأشكال المتطابقة، ويكون الجذب عن طريق أواصر ضعيفة.

دور الفلزات في تفاعلات الأكسدة والاختزال :

تقوم ذرتان من الحديد بالارتباط مع البروتين عبر مجاميع السلفاينيل، حيث تقوم بتكوين جسور بواسطة السلفايدات (Sulfides)، حيث يتحرر سلفايد الهيدروجين بعد تحميض البروتين:

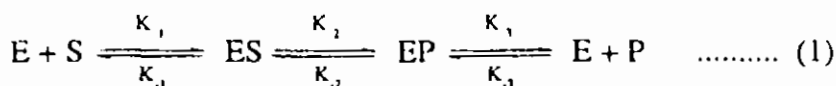


التفاعلات البسطة أحادية المادة الأساسية :

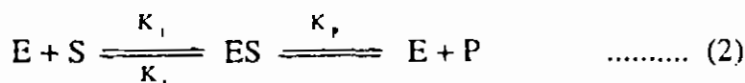
طريقة هنري وميكابلس ومنتون للتوازن السريع

Asimple unireactant system- Rapid equilibrium Approach (Henri, Michaelis, and Menten) :

وتشمل التفاعل المبسط والمحفز إنزيميا وتحول مادة أساسية منفردة إلى الحاصل. ويطلق على هذه الطريقة الواحدة (Uni Uni) حسب تسمية Cleland. ويمكن كتابة ترتيب التفاعل حسبما يأتي :



وتسمى كل من EP, ES وبالمعقدات المركزية Central complexes، ولتبسيط ذلك، سنفرض وجود معقد جزء واحد يتميز تفاعله العكسي بأهمية قليلة حركياً، وتنطبق الفرضية الأخيرة على السرعة الأولية في التفاعل الأمامي وقبل أن تتجمع كميات لا بأس بها من الحاصل. يمكن كتابة التفاعل حسبما يأتي :



وعلى ضوء ذلك يمكن اشتقاق معادلة السرعة تحت ظروف التوازن السريع، حيث يتوازن كل من E, S, ES بسرعة مع معدل السرعة التي يتحلل فيها الـ ES في E+ P. وتعتمد السرعة في أي وقت على تركيز الـ ES:

$$v = K_p (ES) \quad \text{..... (3)}$$

حيث K_p ثابت معدل السرعة التحفيزي "Cataytic rate constant" . ويتوزع الإنزيم الكلي بين E و ES كما يلي :

$$[E]_t = [E] + [ES] \quad \text{..... (4)}$$

وعند تقسيم المعادلة المعتمدة على السرعة بـ $[E]$ ، حيث تستعمل $[E] + [ES]$ في الجانب الأيمن من التفاعل، نحصل على :

$$\frac{v}{[E]_t} = \frac{K_p [ES]}{[E] + [ES]} \quad \text{..... (5)}$$

وبسبب فرضية التوازن Equilibrium assumption، يمكن التعبير عن ES بالتعبير (S) ، E ، K_s ، حيث K_s هو ثابت التحلل للمركب المعقد ES :

$$K_s = \frac{[E] [S]}{[ES]} = \frac{K_{-1}}{K_1} \quad \text{..... (6)}$$

$$[ES] = \frac{[E]}{K_s} [S] \quad \text{..... (7)}$$

وعند التعويض عن $[ES]$ نحصل على :

$$\frac{v}{[E]_t} = \frac{K_p \frac{[S]}{K_s} [E]}{[E] + \frac{[S]}{K_s} [E]} \quad \text{..... (8)}$$

وعند ضرب الجهتين بـ K_p وحذف E نحصل على :

$$\frac{v}{K_p [E]_t} = \frac{\frac{[S]}{K_s}}{1 + \frac{[S]}{K_s}} \quad \text{..... (9)}$$

فإذا كان : $v = K_p (ES)$

$$K_p(E)_t = V_{\max} \quad \text{فإن (10)}$$

وهي السرعة التي يمكن الحصول عليها عندما يصبح الإنزيم بقدر ES :

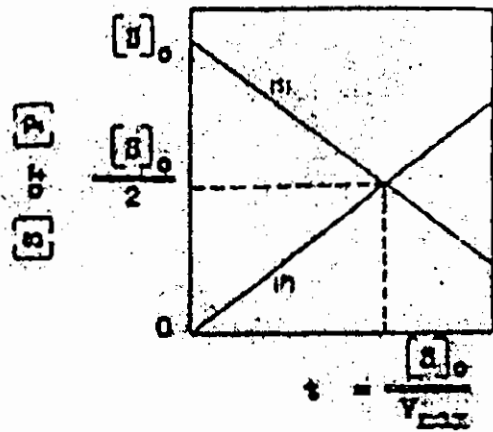
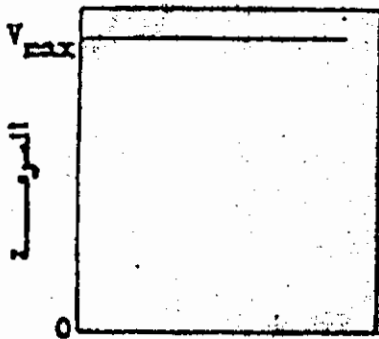
$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{\frac{[S]}{K_s}}{1 + \frac{[S]}{K_s}} \quad \text{..... (11)}$$

ويمكن إعادة ترتيب معادلة السرعة للتفاعلات البسيطة ذات المادة الأساسية الواحدة (Simple unireactant system) لتعطي معادلة ميكائيلس - منتن الأكثر تداولاً :

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{[S]}{K_s + [S]} \quad \text{..... (12)}$$

وتربط المعادلة Henri- Michaelis- Menten، السرعة الأولية Initial velocity مع السرعة العظمى V_{\max} بتركيز معين من المادة الأساسية، والمعادلة صحيحة فقط عند القياس بوقت قصير جداً، لذا تبقى (S) ثابتة حين يتطلب استعمال 5% من المادة الأساسية فقط.

تعطي هذه العلاقة رتبة الصفر :



انظر إلى: Biochemical Calculations 2nd edition, Irwin H. Segal

حركيات رتبة الصفر Zero-order Kinetics

عندما تكون المادة الأساسية أكبر بكثير من K_m ، $S \gg K_m$ ، يهمل الـ K_m في المقام "denominator" لمعادلة ميكاليس - منتون "Henri-Michaelis-Menten" ويمكن أن نبسط هذه المعادلة إلى :

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \xrightarrow{[S] \gg K_m} \frac{V_{\max} [S]}{[S]}$$

$$\therefore V = V_{\max}$$

ومن ناحية عملية، فالسرعة ثابتة وغير معتمدة على S ، ونحصل على خط مستقيم عند رسم العلاقة بين S والوقت و P ضد الوقت.

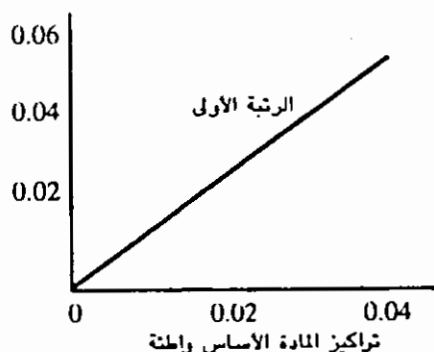
حركيات الرتبة الأولى First-order Kinetics

يمكن اشتقاق العلاقة الخطية بين v ، S عندما يكون $S \ll K_m$ من معادلة "Henri-Michaelis-Menten"

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

وعندما يكون $K_m \ll [S]$ يمكن إهمال الـ $[S]$ في المقام واختصار المعادلة إلى :

$$v = K(S)$$



الشكل (9 - 6)

انظر الى : Biochemical calculations 2nd edition

$$V = K(S) \quad \dots\dots\dots (2)$$

حيث k عبارة عن ثابت معدل سرعة الرتبة الاولى للتفاعل بصورة عامة، وإن وحداته هي min^{-1} أو $1/\text{دقيقة}$. فعند التعبير عن السرعة v بـ $\text{moles} \times \text{liter}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ والـ Km بـ moles/liter (مول/التر/الدقيقة) فـ :

$$\begin{aligned} K &= \frac{V_{\max}}{K_m} = \frac{\text{مول/التر/الدقيقة}}{\text{مول/التر}} \\ &= \frac{\text{moles} \times \text{liter}^{-1} \times \text{min}^{-1}}{\text{moles} \times \text{liter}} \\ &= \frac{\text{moles}}{(\text{liter}) (\text{min})} \times \frac{\text{liter}}{\text{moles}} \\ &= \frac{1}{\text{min}} = \frac{1}{\text{دقيقة}} \end{aligned}$$

تعبر المعادلة عن الحالات التي يكون فيها الـ S صغير جداً، حيث السرعة المطلقة تتناقص من لحظة إلى أخرى عند تناقص S.

وبصورة عامة، ففي أية لحظة، يتحول الجزء الثابت من المادة الاساسية إلى الحاصل:

$$\frac{-d[S]}{dt} = v = K[S] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{-d[S]}{dt} = v = K[S] \quad \dots\dots\dots (4)$$

كمية المادة	السرعة	الجزء	من المادة الاساسية
الاساسية التي		الثابت	المرجودة في وقت
تستعمل بزيادة			معين
صغيرة من الوقت			أو

$$\frac{-d[S] / [S]}{dt} =$$

وبسبب نقصان السرعة V مع الوقت في منطقة الرتبة الأولى "First-order reaction"، يمكن الحصول على الاشكال البيانية التي تمثل $[S]$ ضد الوقت والـ $[P]$ ضد الوقت. ويمكن قياس كمية المادة لاساسية المستعملة والحاصل المتكون خلال وقت معين باستعمال معادلة معدل السرعة للرتبة الأولى المتكاملة "Integrated first-order rate equation".

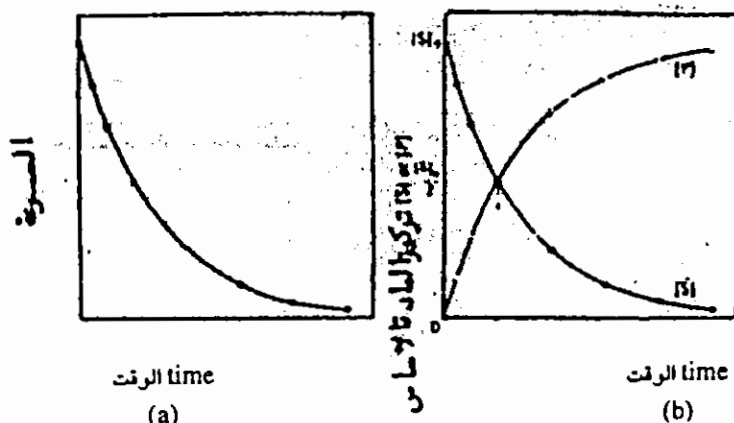
$$v = - \frac{d[S]}{dt} = K[S] \quad \dots\dots\dots (5)$$

أو

$$- \frac{d[S]}{dt} = K dt \quad \dots\dots\dots (6)$$

فالتكامل بين اثنين من تراكيز المادة الاساسية المختلفة $[S]$ و $[S]_0$ والوقت t_0 و t .

$$\int_{[S]_0}^{[S]} \frac{d[S]}{[S]} = K \int_{t_0}^t dt \quad \dots\dots\dots (7)$$



الشكل (9 - 6)

$$\ln \frac{[S]_0}{[S]} = K(t - t_0) \quad \dots\dots\dots (8)$$

أو

$$2.3 \log \frac{[S]_0}{[S]} = K(t - t_0) \quad \dots\dots\dots (9)$$

فإذا كان $[S]_0$ = تركيز المادة الأساسية الأولى (concinital substrate).

t_0 = «الوقت صفر» Zero time .

فيمكن كتابة المعادلة أعلاه :

$$2.3 \log \frac{[S]_0}{[S]} = Kt \quad \dots\dots\dots (10)$$

حيث t = elapsed time (الوقت المار).

$[S]$ = تركيز المادة الأساسية بالوقت t .

ويمكن كتابة المعادلة حسبما يأتي :

$$[S] = [S]_0 e^{-Kt}$$

ويمكن إعادة تنظيم المعادلة (10) لتصبح :

$$\log [S] = - \frac{k}{2.3} t + \log [S]_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

لذا فرسم «لوغاريتم» $[S]$ ضد t يعطي خطاً مستقيماً linear ذا ميل يبلغ $(- K/2.3)$ وبقاطع intercept يبلغ $\log [S]$ على محور $\log [S]$. وعندما يكون لوغاريتم $[S]$ = صفر فالقاطع intercept مع محور t يعطي $2.3 \log [S]_0/K$ وعندما يكون $[S] = \frac{1}{2} [S]_0$ فـ t = نصف الوقت half-life $(t \frac{1}{2})$.
بمعنى آخر وحسب التعريف فإن :

$$Q^{10} = \frac{K_1 + 10^0}{K^S} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$E = \frac{RT^2 \ln Q_{10}}{10} \quad \dots\dots\dots (3)$$

وتقع معاملات درجة الحرارة "temperature coefficient" للتفاعلات الإنزيمية بين 1, 2, 4 من الملامح العامة للتحفيز وقوع معامل درجة الحرارة للتفاعلات المحفزة أقل من التفاعلات غير المحفزة والتفاعلات الإنزيمية المحفزة أقل من تلك المحفزة بالعوامل المساعدة اللاعضوية.

معادلة ارهينويوس - Energy of activation

توضح معادلة ارهينويوس العلاقة بين ثابت معدل سرعة "rate constant"

للتفاعل K والطاقة المنشطة "activation energy" Ea

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\log K = - \frac{E_a}{2.3 RT} \cdot \frac{1}{T} + \log A$$

ويعتبر A ثابتاً لتفاعل معين، وعند رسم $\log K$ ضد $1/T$ نحصل على رسم خطي linear .

أما عند تكامل معادلة ارهينوس "Integrated" فإننا نحصل:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.3 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

أو

$$E_a = \frac{2.3 RT_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \log \frac{K_2}{K_1}$$

حيث كل من K_1, K_2 . ثوابت معينة لمعدل السرعة للتفاعل "specific reaction rate constants" بدرجتى حرارة T_1, T_2 بالتعاقب.

ففي تفاعل التوازن السريع والبسيط "simple rapid equilibrium system" تبلغ قيمة ثابت معدل السرعة للرتبة الاولى $(K_p) = V_{max}/[E]_t$ وعند رسم $\log V_{max}/[E]_t$ ضد $1/T$ نحصل على E_a ويمكن رسم $\log V_{max}$ فقط، حيث تتناسب الـ V_{max} مع الـ K_p . وبالنظر لاعتماد قيمة الـ K_m على الـ T واختلافها معه لا يمكن أن نفرض بأن تركيزاً معيناً من المادة الأساسية يكون مشبعاً في جميع درجات الحرارة وبصورة مثالية. ويمكن قياس V, V_{max} من الرسم العكسي بكل درجة حرارة وفي معظم التفاعلات الإنزيمية تعتمد الـ V_{max} على ثوابت معدل سرعة مختلفة كل واحدة منها تتأثر بصورة مختلفة بتغيير درجة الحرارة، وبالنسبة لـ E_a المحسوبة من

رسم ارهينوس يمكن عددا ظاهريا إذ تمثل المعدل زيادة على ذلك، ويمكن أن يكون رسم ارهينوس نفسه غير خطي nonlinear إذا أصبحت مختلفة ذات معدل سرعة محدد "rate limiting" ودرجات حرارة مختلفة. وفي بعض الحالات يمكن أن يكون الرسم حاد التغير "Sharp change" في ميله في بعض درجات الحرارة (Transition temperature) ، حيث تتغير الـ V_{max} من خطوة معدل السرعة المحددة إلى الأخرى أما الانخفاض المفاجيء في رسم ارهينوس فيعني تغيير الشكل الطبيعي للبروتين.

درجة الأس الهيدروجيني :

بصورة عامة، تكون الإنزيمات نشيطة في مدى محدود من الرقم الهيدروجيني ويلاحظ في معظم الحالات وجود درجة أس هيدروجيني عظمى للإنزيم، وقد يعود هذا إلى التأثيرات المتباينة على الإنزيم كقذفان النشاط (inactivation)، وميل الإنزيم تجاه المادة الأساسية، أو درجة الأس الهيدروجيني على السرعة العظمى للتفاعل.

وقد تؤثر درجة الأس الهيدروجيني على حالة التآين لمكونات التفاعل الإنزيمي، مثل الإنزيمات المواد الأساسية والإنزيمات المساعدة.

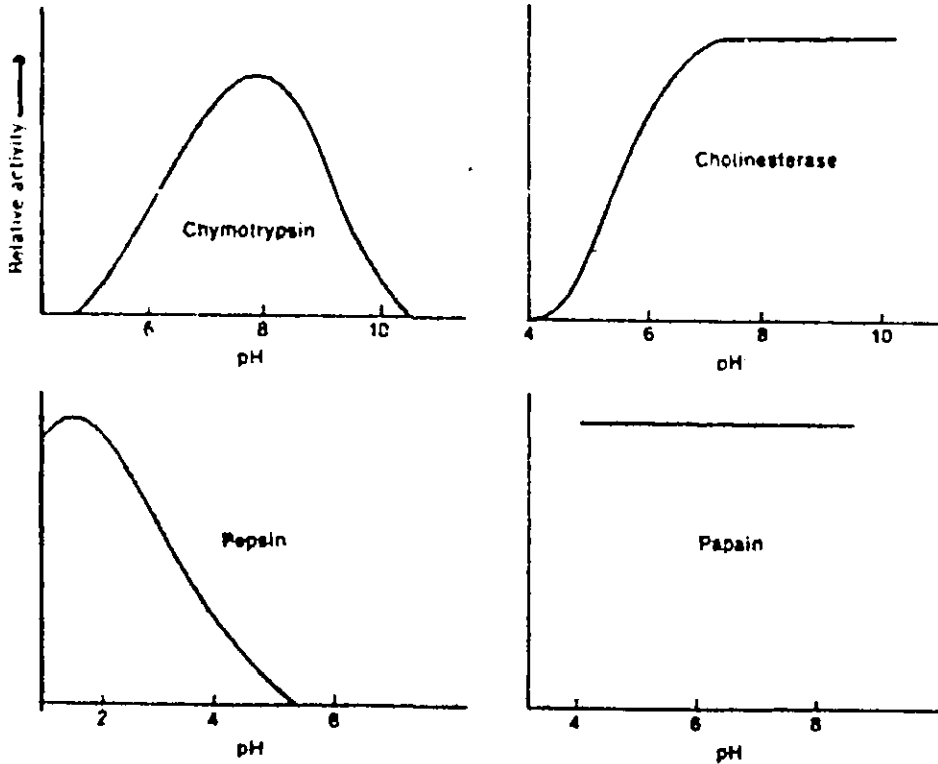
لكل إنزيم مجاميع متعددة بعضها حامضي والآخر قاعدي وتتأثر باختلاف درجة الأس الهيدروجيني، فبعضها مثلاً يكون بصيغة لا تحتوي على بروتينات (مثل اسبارتيت كلوتاميت) أو يكون بصيغة تحتوي على بروتينات كافية (مثل الارجنين اللاليسين). وعندما تكون درجة الأس الهيدروجيني متعادلة، فإن هناك عدة مجاميع لها قيم درجة الأس ثابت التفكك (PK) في مدى 5-9 (مجاميع الامادازول لحمض الهستيدين ومجموعة الـ SH....الخ)، وتتغير حالة التآين للمجاميع عند تغير درجة الأس الهيدروجيني .

تأثير درجة الأس الهيدروجيني على ثبوت ونشاط الإنزيم

Effect of pH on Enzyme stability and activity:

تؤثر درجة الأس الهيدروجيني في سرعة التفاعلات الإنزيمية، حيث إن المراكز النشطة (active sites) من مجاميع متآينة يجب أن تكون على شكل أيوني ملائم

للتفاعل ومن أجل أن يحافظ على وضعية "conformation" للمركز النشط وعلى ارتباطه بالمادة الأساسية، زيادة على ذلك تمتلك المواد الأساسية نفسها مجاميع متآينة شكل واحد منها يرتبط بالإنزيم. ويمكن قياس الـ pK للمجاميع في المركز النشط، وبعد ذلك نستطيع أن نتعرف على المجاميع الوظيفية الموجودة منه.



وفي حالات كثيرة تسبب المادة الأساسية تغيرات وضعية "conformational" للإنزيم لتكون شكلاً أكثر مقاومة لدرجة الأس الهيدروجيني أو درجة الحرارة التي تسبب تغيراً في الشكل الطبيعي "denaturatiin". ويمكن أن يكون تركيز الإنزيم نفسه عاملاً مؤثراً في تحديد هذه التأثيرات، ففي التراكيز الواطئة ربما يتحلل الإنزيم إلى وحدات صغيرة أحادية أو متحدة، زيادة على ذلك يمكن أن يكون الإنزيم ثابتاً لفترة زمنية طويلة بدرجة الأس الهيدروجيني من الدرجة العظمى المستعملة في الاختبار.

9 - 4 تثبيط الإنزيم Enzyme Inhibition

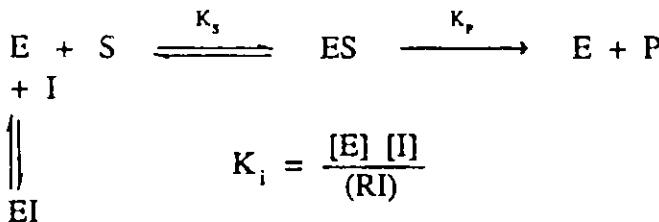
تسمى المادة التي تستطيع خفض سرعة التفاعل الإنزيمي بالمثبط (Inhibitor) ويعتبر التثبيط بحد ذاته من الأجهزة المنظمة في الخلايا الحية، ومن الطرق المهمة للتشخيص، وتوفر لها دراسات التثبيط معلومات عن خصوصية (specificity) الإنزيم والبناء الكيميائي والفيزيائي لمركزه النشط، وكذلك الآلية الحركية للتفاعل، ومن الأمثلة العملية لاستعمالات التثبيط هي طريقة عمل الأدوية واستعمالات المضادات الحية، والحافظات preservative، السموم، والتوكسينات.

أولاً - التثبيط التنافسي Competitive inhibition

المثبط التنافسي هو المادة التي تستطيع الاتحاد مع الإنزيم الحر لمنع ارتباط المادة الأساسية، أي تنافس كل من المادة الأساسية أو أحد المواد الموجودة في الخلية أو في مادة أساسية أخرى، أو حاصل التفاعل. فحامض المالمونك (Malonic acid) هو أحد المثبطات التنافسية التقليدية التي تثبط الإنزيم (Succinic dehydrogenase) الذي يحفز أكسدة حامض الـ succinic إلى حامض الـ fumaric.

من الأمثلة التقليدية على التثبيط التنافسي هي الأدوية السلفونية (sulfo Drugs)، حيث تؤدي عقاقير السلفا عملها بواسطة التداخل مع البناء الحيائي لحامض الفولك، حيث يظهر أن الإنسان يحصل على حاجته من حامض الفولك الذي يعتبر هو الآخر فيتاميناً مهماً.

يتضح أن الأدوية السلفونية شكلاً يشبه جزءاً من المركب حامض الفولك المتمثل بـ (Para - aminobenzoic acid) مما يؤدي إلى استعمال جزيئة السلفاناميد لبناء حامض الفولك، وبالتالي تتوقف عندئذ عملية حياتية مهمة في الجرثومة، وبالتالي تموت:



وتتناسب السرعة الأولية للتفاعل مع تركيز الحالة المستقرة (consteady - state) الإنزيم - المادة الأساسية (ES) وتتميز التفاعلات جميعها بعكسيتها، فعليه يمكن التوقع في حال استعمال تركيز المثبط فوق المشبع ما يأتي:

أ - السرعة عند وجود المثبط التنافسي (V_i) يساوي السرعة عند عدم وجود المثبط التنافسي ويتطلب تركيزاً عالياً من المادة الأساسية من أجل الحصول على نفس تركيز ES.

ب - أما عند وجود تركيز عال من المادة الأساسية فيتجه الإنزيم لتكوين الـ ES.

ولذلك فالسرعة العظمى (V_{max}) عند وجود المثبط تساوي السرعة العظمى (V_{max}) عند غياب هذا المثبط، أما الـ K_m^s الظاهر (الذي يقاس لـ S المطلوبة للحصول على نصف السرعة العظمى $\frac{1}{2} V_{max}$) فستزداد عند وجود المثبط التنافسي فيكون سبباً لوجود جزء من الإنزيم بشكل EI في أي تركيز من تراكيز المثبط، وليس لهذا المعقد ميل لـ S. تشتق معادلة السرعة بالطريقة الاعتيادية لظروف التوازن السريع (rapid equilibrium conditions) فيتوزع الإنزيم تبعاً لذلك على ثلاثة أنواع:

$$v = K_p [ES] \quad \frac{v}{[E]_t} = \frac{K_p [ES]}{[E] + [ES] + [EI]}$$

$$[ES] = \frac{[E]}{K_s} [E] \quad [EI] = \frac{[I]}{K_i} [EI]$$

$$\frac{v}{K_p [E]_t} = \frac{\frac{[S]}{K_s} [E]}{[E] + \frac{[S]}{K_s} (E) + \frac{[I]}{K_i} (E)}$$

أو

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{\frac{[S]}{K_s}}{1 + \frac{[S]}{K_s} + \frac{[I]}{K_i}}$$

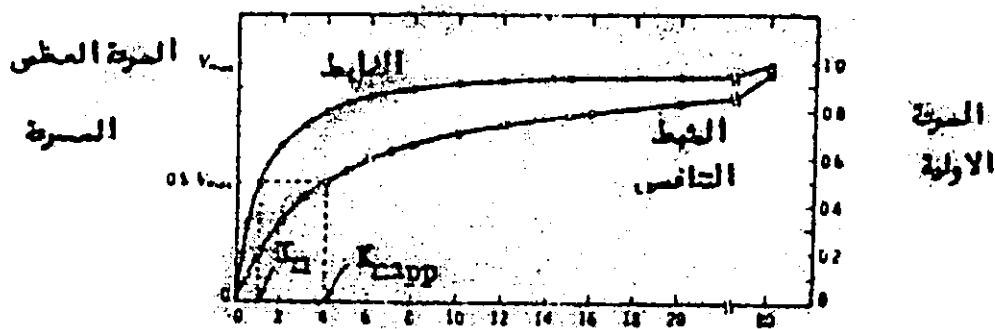
وعند دراسة موازنة المعادلة السابقة بمعادلة السرعة الاعتيادية، نجد أن المقام قد ازداد بـ $\frac{I}{K_i}$ الذي يمثل المقعد EI، زيادة على ذلك، فالمعادلة تحمل ES. ومن أجل الحصول على الشكل المقبول للمعادلة يضرب كل من البسط والمقام بـ K_s :

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) + S}$$

ومن أجل الحصول على معادلة السرعة النهائية لظروف حالة الاستقرار تحل معادلة K_m محل K_s ، وتختلف معادلة السرعة عن معادلة Michaelis - Menten، حيث يكون الـ K_m مضروباً بالعامل $\left(1 + \frac{I}{K_i}\right)$ وأن الـ V_{\max} لا يتأثر بـ المثبط التنافسي، بينما تزداد سرعة الـ K_m الظاهري، ويوضح الشكل الآتي تأثير المثبط التنافسي على معدل السرعة، وذلك برسم العلاقة بين V ضد S .

إن الشكل العكسي لمعادلة التثبيط التنافسي يتمثل بما يأتي :

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{\max}} \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

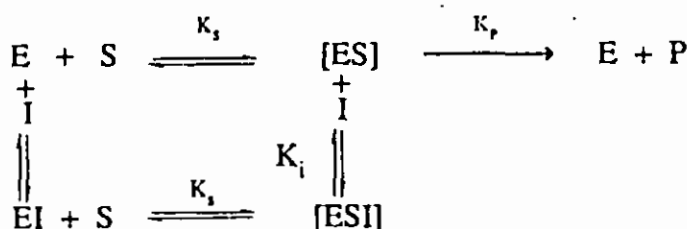
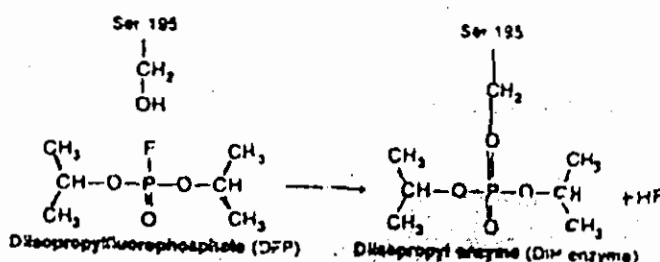


الشكل (7 - 9) V_{\max} ضد $[S]$ بوجود وغياب تركيز ثابت من المثبط التنافسي.

حيث يزداد الميل بالعامل $K_i + I$ الذي يضرب الـ K_m في المعادلة الاولى، بينما يبقى التقاطع intercept يتمثل $1 + V_{\max}$ على المحور $\frac{1}{v}$ كما هو.

ثانيا - التثبيط غير التنافسي Non - competitive inhibition

ليس للمثبط غير التنافسي التقليدي أي تأثير على ارتباط المادة الأساسية بالإنزيم وبالعكس، ترتبط كل من S, I بصورة عكسية عشوائية ومستقلة في مواقع مختلفة، فترتبط I مع E وكذلك مع ES، وترتبط S بـ E وبـ EI، وبصورة عامة يتميز المركب المعقد المتكون بكونه غير نشط التحفيز.



$$K_s \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]} = \frac{[\text{EI}][\text{S}]}{[\text{ESI}]}$$

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{\frac{[\text{S}]}{K_s}}{1 + \frac{[\text{S}]}{K_s} + \frac{[\text{I}]}{K_i} [\text{E}] + \frac{[\text{S}][\text{I}]}{K_s K_i} [\text{E}]}$$

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{[\text{S}]}{K_s \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_i}\right) + [\text{S}] \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_i}\right)}$$

ومن الممكن تقدير تأثير المثبط غير التنافسي بصورة أفضل بتقسيم كلا جانبي معادلة السرعة على القيم الموجودة بين الاقواس للحصول على المعادلة الآتية :

$$\frac{v}{V_{\max} \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} = \frac{[S]}{K_s + [S]}$$

أو

$$\frac{v}{V_{\max_i}} = \frac{[S]}{K_s + [S]}$$

حيث

$$V_{\max_i} = \frac{V_{\max}}{\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)}$$

و V_{\max_i} هو الـ V_{\max} الظاهري بتركيز معين من (I) كما هو متوقع، فالتأثير الوحيد المثبط غير التنافسي هو تقليل الـ V_{\max} وتبقى قيمة الـ K_s غير متغيرة الشكل.

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{\max}} \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right) \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)$$

وتوضح المعادلة السابقة بأن كلاً من الميل والتقاطع للمحور يزداد بالعامل $\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)$ موازنة بالرسم الطابط "Control plot"، فإذا ازداد الميل والتقاطع لمحور $1/V$ بنفس العامل، فإن التقاطع للمحور $1/V$ يبقى (مساوياً إلى $-1/K_m$). ويمكن حساب الـ K_i من الميل (Slope)، إذ من التقاطع للمحور $1/V$ ، يمكن إيجاد رسم عكسي جديد لكل تركيز من المثبط.

9 - 5 تقسيم وترقيم الإنزيمات

9 - 5 - 1 تقسيم الإنزيمات

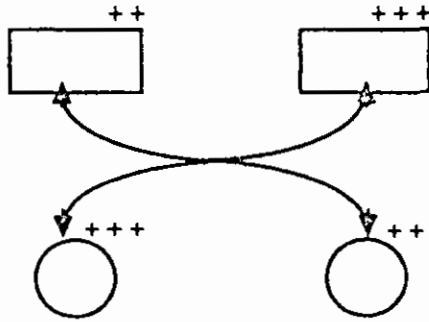
تقسم الإنزيمات إلى ست مجاميع حسب طبيعة التفاعل الذي تحفز هذه العوامل

المساعدة:

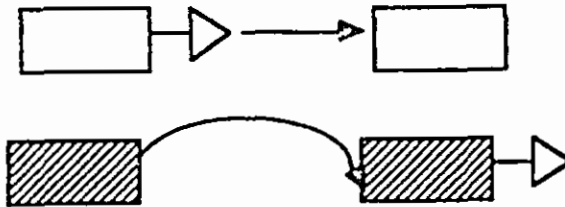
- | | |
|----------------|----------------------------------|
| Oxidoreductase | 1 - الإنزيمات المؤكسدة والمختزلة |
| .Transferases | 2 - الإنزيمات الناقلة |
| .Lyases | 3 - الإنزيمات الفاصلة بدون تميؤ |
| .Hydrolases | 4 - الإنزيمات المميئة |
| .Isomerases | 5 - الإنزيمات المتناظرة |
| .Ligases | 6 - الإنزيمات المكونة |

(1) الإنزيمات المؤكسدة والمختزلة:

وتشمل جميع الإنزيمات التي تعمل في تفاعلات الأكسدة والاختزال.

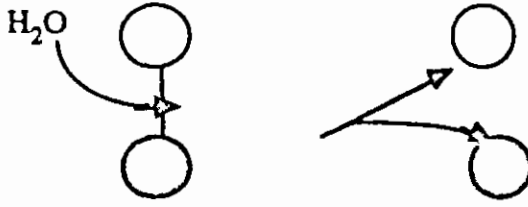


(2) الإنزيمات الناقلة:



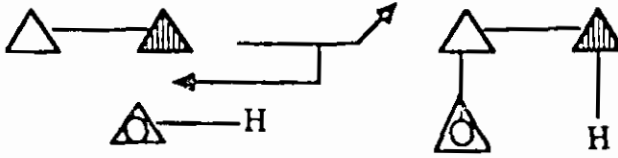
وتشمل جميع الإنزيمات التي تعمل في تفاعلات نقل مجموعات من مركب لآخر.

(3) الإنزيمات المميئة:



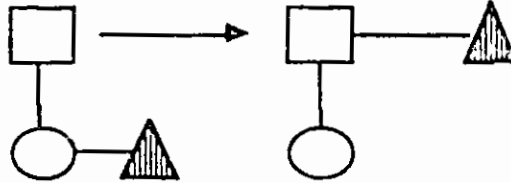
وتشمل جميع الإنزيمات التي تعمل في تفاعلات التحلل المائي.

(4) الإنزيمات الفاصلة بدون تميؤ:

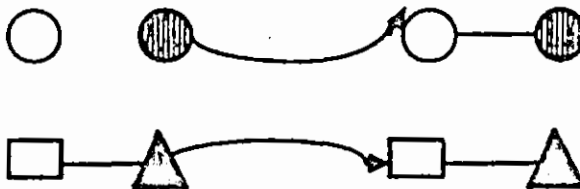


تشمل جميع الإنزيمات التي تعمل في تفاعلات تفكيك أجزاء من مركب، مثل فصل مجموعة أمين في صورة أمونيا أو نزع عناصر الماء مع مجموعة الأمين في تحويل حامض الاسبارتيك الفيوماريك.

(5) الإنزيمات المتناظرة:

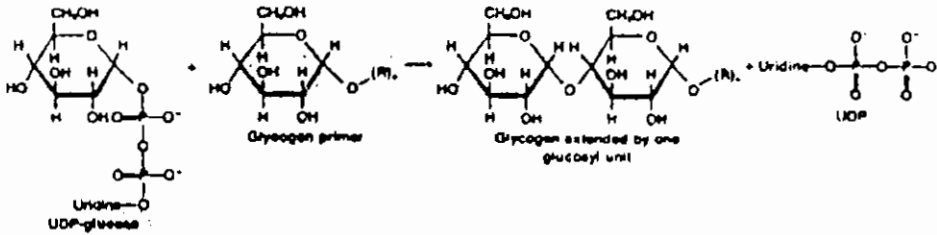


وتشمل الإنزيمات التي تغير أحد تشابهات مركب إلى التشابه الثاني مثل تغير التشابه الضوئي أو التشابه الهندسي.



(6) الإنزيمات المكونة:

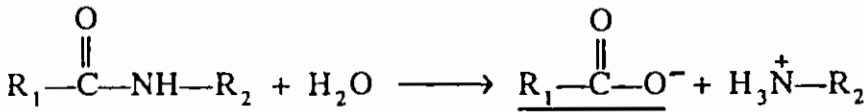
الإنزيمات التي تعمل في تكوين ارتباط أساسي في تكوين هيكل المركبات العضوية أو تكوين حلقي.



الإنزيمات المميئة Hydrolases

- أ - C-O
- ب - C-N
- ج - O-P
- د - C-S

يتم انشطار الأصرة الببتيدية بأحد هذه الإنزيمات :



وتعتبر الإنزيمات المحللة للبروتينات "Proteolytic enzymes" مجموعة خاصة من الإنزيمات المميئة تسمى بالببتيداز الببتيدية.

الإنزيمات الفاصلة بدون تميؤ Lyasrs

وهي إنزيمات تقوم بإضافة أو إزالة :

- أ - الماء Water
- ب - الامونيا Ammonia
- ج - ثاني اكسيد الكربون CO₂

وتقوم الإنزيمات الديكاربوكسيليز decarboxylases بإزالة ثاني أوكسيد الكربون من الأحماض الكيتونية بيتا (β- Keto acids) أو الأحماض الأمينية:



كما تقوم الديهايدراتز dehydratases بإزالة الماء كما في حالة تحفيز الإنزيم Ci- trate dehydratase الذي يتضمن تحول الستريت إلى سز - اكونيتت Cis- aconitate :

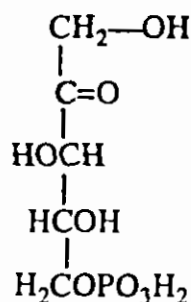


الإنزيمات المتناظرة Isomerases

وهي من المجاميع الإنزيمية غير المتجانسة التي تتضمن تحفيز التناظر بأنواعه المختلفة:

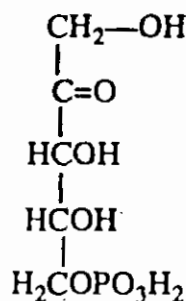
- أ - - السز - ترانس (cis- trans) .
- ب - الكيتو - اينول (Keto- enol) .
- ج - تحولات الاليدوز - الكيتوز .

تحفز الايسوميرسز "isomerases" الانقلاب الذي يحدث لذرات الكربون غير المتناظرة وتتضمن الابيميريز "epimerases" أو الراسميزز "racemasez" :

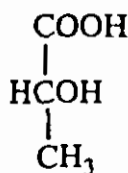


D-Xylulose
5-phosphate

epimerases

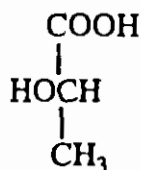


D-ribulose
5-phosphate



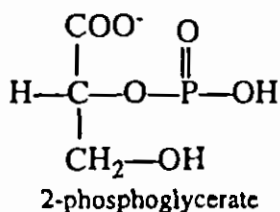
D-lactic acid

racemase

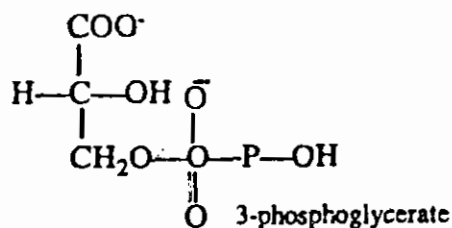


L-lactic acid

وتتضمن الإنزيمات الميوتيزز "Mutases". انتقال المجموعة الفعالة في داخل
 الجزيئة مثل الفوسفوريل. ومن الأمثلة الإنزيم Phosphoglycerate mutase
 الذي يحفز، 2 - فوسفوكليسريت "Phosphoglycerate" إلى 3 - فوسفوكليسريت
 "3-Phosphoglycerate".



||| phosphoglyceromutase



المجموعة التاركة وتلك الباقية للإنزيمات الفاصلة بدون تميؤ. ويوضح الرقم الثاني نوع التناظر Isomerases للإنزيمات المتناظرة Isomerases. وكذلك نوع الأصرة التي تتكون للإنزيمات المكونة (Ligases).

ج - الرقم الثالث يمثل الصنف الإضافي المضاف Sub- subclass حيث إن المجموعة المستلمة I, accepter. تمثل الإنزيم المساعد NAD ويختلف الرقم في السايتركروم Cytochrome 3 والاكسجين الجزيئي molecular Oxygen.... الخ، للإنزيمات المؤكسدة والمختزلة.

أما الرقم الثالث في المجموعة الناقلة فيمثل نوع المجموعة المستلمة، فقد تكون مجموعة الكربون (كالمثيل والكربوكسيل... الخ). وللمجموعة المميئة (Hydrolases) يوضح بصورة دقيقة نوع الأصرة المميئة وطبيعة المجموعة المزالة Lyase. أما الإنزيمات المتناظرة، فالرقم الثالث يعبر عن طبيعة التحولات التي تحصل، أما الإنزيمات المكونة لهذا الرقم فتوضح طبيعة المواد المكونة.

د - الرقم الرابع والذي يطلق عليه الرقم التسلسلي (Seroal Number) فهو مضاف اعتباطاً بدون تمثيل حقيقي له.

مصادر

- 1 - الكيمياء الفيزيائية الحياتية وتطبيقاتها في الكيمياء الحياتية وفي علم الأحياء الجزيئي ترجمة الاستاذ الدكتور سامي عبد المهدي المظفر / بغداد / 1984.
- 2 - Comprehensible Biochemistry by Michael Yudkin and Robin Offord . 1973.
- 3 - Cell Biology, Structure, Biochemistry and Function, Second edition, Phillip Sheeler Donald E. Bianchi.
- 4 - Principles of Biochemistry by Lehninger, Worth Prblsher Inc. 1982.
- 5 - Biochemistry: ASybopsis Biances. Colby, 1985.
- 6 - Physical Biochemistry, Applications to Biochemistry and Molecular Biology.
- 7 - أساسيات علم الحياة الجزيئي بقلم د. خضر الجوراني، 1989.
- 8 - Biochemistry by Stryer, 1983.

أساسيات الكيهيا الحياتية



دار
المسيرة

للنشر والتوزيع والطباعة

www.massira.jo

9 789957 065218

نم احاطة الرفع بواسطه

مكتبة عملك

ask2pdf.blogspot.com